



Contribution à la purification des déchets de silicium solaire oxydé à l'aide d'un procédé assisté par plasma thermique

Matthias de Sousa

► To cite this version:

Matthias de Sousa. Contribution à la purification des déchets de silicium solaire oxydé à l'aide d'un procédé assisté par plasma thermique. Matériaux. Université de Limoges, 2014. Français. NNT : 2014LIMO0033 . tel-01127382

HAL Id: tel-01127382

<https://theses.hal.science/tel-01127382>

Submitted on 7 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE n°522

Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Science des procédés céramiques et de traitements de surface (SPCTS)

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux et traitements de surface

Présentée et soutenue publiquement

par

Matthias DE SOUSA

le 16/12/2014

**Contribution à la purification de déchets de silicium solaire oxydé à
l'aide d'un procédé assisté par plasma thermique**

Thèse dirigée par Armelle VARDELLE

Co-encadrant : Gilles MARIAUX

JURY

Rapporteurs

M. Frédéric Marias, Professeur, LaTEP, Université de Pau et des Pays de l'Adour

M. Daniel Morvan, Professeur, ENSCP, Chimie ParisTech

Examineurs

M. Jean-Marie Baronnet, Professeur émérite, Université de Limoges

M. Mohamed Gouné, Professeur, ICMCB CNRS, Université de Bordeaux

M. Gilles Mariaux, Maître de conférences, SPCTS, Université de Limoges

Mme Armelle Vardelle, Professeur, SPCTS, Université de Limoges

M. Ulysse Michon, Ingénieur, SILIMELT

Invité

M. Vincent Beudin, Ingénieur, SILIMELT

Droits d'auteurs

Droits d'auteur réservés.

Toute reproduction sans accord exprès de l'auteur à des fins autres que strictement personnelles est prohibée.

OU



Cette création est mise à disposition selon le Contrat : « **Paternité-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification** » disponible en ligne

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) de l'Université de Limoges. Je remercie son Directeur, Monsieur Thierry Chartier, de m'avoir permis d'y travailler et je remercie également les responsables successifs de l'équipe de recherche « Procédés de traitements de surface », Monsieur Alain Denoirjean et Madame Corinne Champeaux de m'avoir accueilli et permis d'utiliser le matériel du laboratoire.

Je tiens à adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Monsieur Frédéric Marias et à Monsieur Daniel Morvan d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit et merci pour vos remarques pertinentes et constructives sur ce travail. Merci à Monsieur Jean-Marie Baronnet d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et pour la discussion que nous avons eu avant la soutenance. Merci à Monsieur Mohamed Gouné pour sa participation à mon jury de thèse.

J'adresse mes plus profonds remerciements et mon plus grand respect à mes directeurs de thèse, Madame Armelle Vardelle et Monsieur Gilles Mariaux. Merci à vous pour votre bienveillance et pour la confiance que vous m'avez accordée. J'ai énormément appris grâce à nos discussions et vos précieux conseils qui m'ont été indispensables pour l'avancée de ces travaux.

Je tiens à exprimer également ma très sincère reconnaissance à Monsieur Michel Vardelle qui m'a formé au montage expérimental et à l'utilisation de la torche à plasma. Si je suis devenu bricoleur, c'est grâce à vous. Merci encore.

Je tiens à remercier Monsieur Ulysse Michon, Directeur Technique de SILIMELT, et Monsieur Vincent Beudin, de m'avoir proposé ce sujet de thèse et de m'avoir embarqué dans « l'aventure » SILIMELT. Malgré l'éloignement géographique, j'ai énormément apprécié la vision industrielle et l'implication que vous avez porté à ce travail. Merci à Ulysse pour les nombreux allers-retours « Bordeaux-Limoges » et pour la conception de certaines parties du banc d'essai qui ont grandement contribué à l'avancée de l'étude expérimentale.

Un grand Merci à Simon Goutier pour ses nombreux conseils très utiles, en particulier pour la distribution de sciure de silicium (c'était pas gagné !), et son aide presque quotidienne. Merci à Geoffroy Rivaud pour ses nombreux « coups de mains ».

J'adresse mes remerciements à Nicolas Lory, Jacques Charbonnel et Sébastien Faure. Merci d'avoir répondu à chaque fois à mes nombreuses demandes d'usinage, soudage...etc. L'étude expérimentale n'aurait pas été possible sans vos précieuses contributions.

Merci également aux stagiaires que j'ai encadrés lors de ces trois dernières années (Thibaut, Bertrand) et aux stagiaires de SILIMELT avec qui j'ai collaboré (Christelle, Charlène, Jean-François) pour leur contribution à ce travail.

Je n'oublie pas également le personnel du laboratoire, notamment pour les caractérisations (Ariane Sado-Meguekam, Etienne Laborde, Marion Vandenhende, Julie Cornette, Marina Soustre, Solange Degot, Richard Mayet) mais également pour les aspects administratifs (Béatrice Derory, Nadine Tchefranoff, Hélène Mémy, Pamela Bathias, Martine Ségéar).

Merci également à Nicole Maintoux pour les commandes d'article et au personnel de l'accueil pour les colis.

Pour la bonne humeur nécessaire au bon déroulement de ces trois années, mes remerciements vont également à mes collègues avec qui j'ai partagé le bureau (Maher, Pierre, Guillaume, Andres, Claudia, Julie, Quentin...) ainsi que les autres doctorants de l'axe 2 et les collègues de la « pause café » (Alice, Aurélien, Amaud, Axelle, Camélia, Diane, Etienne, Raphaëlle, Stéphane, Yohann, William...).

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à mes parents qui m'ont toujours soutenu et qui m'ont apporté les conditions nécessaires pour la réussite de mes études. Un grand Merci à Marianne de m'avoir soutenu, lorsque je doutais, supporté, même lorsque j'étais insupportable et de m'avoir offert le plus beau cadeau de ces trois années, mon fils Milan. Merci mon petit Milou pour tes sourires qui m'ont énormément aidés sur la fin (et ce malgré les courtes nuits). Je tiens à adresser un remerciement à ma sœur et à mon oncle Hernani pour leur soutien. Merci aux gars du « Stade » pour tous les moments qui m'ont permis de couper le lien avec mon travail de thèse.

Nomenclature

μ	: viscosité dynamique (Pa.s ou kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)
μ_t	: viscosité cinématique turbulence (m ² .s ⁻¹)
A	: constante de l'équation de Deal and Grove
a	: coefficient d'accommodation thermique
A_{ij}	: coefficient dans la loi de mélange pour le calcul de la conductivité thermique
B	: constante de l'équation de Deal and Grove
B_t	: coefficient de Spalding
c	: célérité de la lumière (m.s ⁻¹)
C_0	: solubilité de l'oxygène
C_d	: coefficient de traînée
Corri	: coefficient de correction dans la loi des gaz parfaits
C_p	: capacité thermique ou capacité calorifique (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)
D	: débit massique des gaz plasmagène (kg.s ⁻¹)
d_p	: diamètre de la particule (μm)
débit _(eau)	: débit d'eau du circuit de refroidissement (kg.s ⁻¹)
D_h	: diamètre hydraulique (mm)
D_{O_2}	: coefficient de diffusion de l'oxygène (m ² .s ⁻¹)
D_{p-c}	: distance prolongateur-creuset (mm)
d_t	: diamètre de tuyère (mm)
D_{t-c}	: distance torche-creuset (mm)
D_{t-p}	: distance prolongateur-torche (mm)
D_{vap}	: diffusivité de la vapeur (m ² .s ⁻¹)
e	: énergie interne par unité de masse (J.kg ⁻¹)
E	: énergie du rayonnement EM
E_g	: gap d'excitation des électrons (eV)
E_m	: enthalpie spécifique du plasma (J.kg ⁻¹)
F	: force (N)
F_d	: force de traînée (N)
F_g	: force de gravité (N)
f_h	: coefficient de correction de l'effet de raréfaction
g	: accélération de la pesanteur (m.s ⁻²)
h	: constante de Planck (m ² .kg.s ⁻¹)
h	: coefficient d'échange convectif (W.m ⁻² .K ⁻¹)
h_1	: longueur de la zone de puissance (mm)
h_2	: longueur de la zone avant de la tuyère (mm)
H_p	: enthalpie spécifique du gaz (J.kg ⁻¹)
h_s	: enthalpie spécifique (J.kg ⁻¹)
I	: courant d'arc (A)
I_r	: intensité radiative (W.m ⁻³)
IT	: intensité turbulence (%)
J	: flux de diffusion (mol.m ⁻² .s ⁻¹)

J_{Si}	: consommation de silicium en atomes par unité d'aire et unité de temps ($at.m^{-2}.s^{-1}$)
K	: coefficient de ségrégation
k	: énergie cinétique de turbulence ($J.kg^{-1}$)
L	: chaleur latente ($J.kg^{-1}$)
L_p	: longueur du prolongateur (m)
l_{pm}	: libre parcours moyen (m)
M	: masse molaire ($g.mol^{-1}$)
m	: masse (g)
\dot{m}	: flux massique de vapeur ($kg.s^{-1}$)
m_g	: débit de gaz ($kg.s^{-1}$)
n	: nombre de mole (mol)
N	: critère de comparaison pour les calculs de composition à l'équilibre
n_c	: coordonnées normales
n_r	: indice de réfraction
NRJ	: consommation énergétique du procédé ($kWh.kg^{-1}$)
p	: pression (Pa)
P_{el}	: puissance électrique de la torche (W)
P_{eth}	: pertes thermiques dans le circuit de refroidissement de la torche (W)
p_{O_2}	: pression partielle d'oxygène (Pa)
P_{surf}	: puissance surfacique de dissipation aux parois anodiques (modèle) ($W.m^{-2}$)
P_{th}	: puissance thermique de la torche (W)
P_{vol}	: puissance volumique dans la zone de puissance de la tuyère (modèle) ($W.m^{-3}$)
R	: constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
r	: rayon de la tuyère (mm)
R^2	: le carré du coefficient de corrélation linéaire
R_i	: taux de production d'espèce i par réaction chimique
R_m	: rendement matière du procédé (%)
R_{si}	: rendement de silicium cristallin du procédé (%)
s	: chemin optique
S_h	: terme source dans l'équation de l'énergie ($J.kg^{-1}$)
S_r	: surface réactive (m^2)
T	: température ($^{\circ}C$ ou K)
t	: temps (s)
U	: tension d'arc (V)
\bar{u}	: moyennes temporelles
u'	: terme fluctuant instantanée (modèle)
v	: vitesse ($m.s^{-1}$)
V	: volume (m^3)
V_a	: vitesse axiale à proximité du creuset ($m.s^{-1}$)
V_r	: vitesse radiale à proximité du creuset ($m.s^{-1}$)
V_s	: vitesse de sortie du creuset ($m.s^{-1}$)
X	: épaisseur de la couche d'oxyde sur le silicium (nm)
x	: fraction molaire
X_p	: fraction fondue de la particule

Y_i	: fraction massique de l'espèce gazeuse
α	: coefficient d'absorption
γ	: coefficient isentropique du mélange gazeux
ΔH_f	: chaleur latente de fusion ($J.kg^{-1}$)
Δm	: prise de masse liée à l'oxydation du silicium
δ_{O_2}	: épaisseur de la couche limite (m)
ΔT	: différence de température entre la sortie et l'entrée du circuit de refroidissement
ε	: taux de dissipation de l'énergie turbulente ($m^2.s^{-3}$)
κ	: conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
λ	: longueur d'onde du rayonnement (m)
ν	: fréquence (Hz)
ρ	: masse volumique ($kg.m^{-3}$)
σ	: constante de Stefan-Boltzmann ($W.m^{-2}.K^{-4}$)
σ_s	: coefficient de diffusion du rayonnement
T_c	: coordonnées tangentielles
τ_d	: temps caractéristique dans l'équation de Deal and Grove (s)
φ	: fonction de phase de diffusion du rayonnement
φ_{ij}	: coefficient dans la loi de mélange pour le calcul de la viscosité dynamique
Ω	: angle solide
Φ	: diamètre de tuyère (mm)

• *Unités :*

A	: Ampère
atm	: Atmosphère
Hz	: Hertz
J	: Joule
m	: mètre
min	: minute
N	: Newton
NI	: Litre normal
Nm^3	: Mètre cube normal
Pa	: Pascal
ppb	: partie par milliard
ppm	: partie par million
s	: seconde
slm	: standard litre par minute
t	: tonne
tep	: Tonne équivalent-pétrole
V	: Volt
W	: Watt
Wc	: Watt crête
Wh	: Wattheures

Préfixes :

n	pour nano (10^{-9})
μ	pour micro (10^{-6})
m	pour milli (10^{-3})
k	pour kilo (10^3)
M	pour Mega (10^6)
G	pour Giga (10^9)
T	pour Tera (10^{12})

- *Indices :*

i	:	espèce
p	:	particule
∞	:	Infini ou plasma
g	:	gaz
f	:	fusion
k	:	espèce dans les calculs de composition à l'équilibre
j	:	espèce
0	:	initial
Te	:	température enthalpique
(g)	:	état gazeux
mix	:	mélange gazeux

- *Nombres adimensionnels :*

Bi	:	Nombre de Biot
Kn	:	Nombre de Knudsen
Le	:	Nombre de Lewis
Ma	:	Nombre de Mach
Nu	:	Nombre de Nusselt
Pr	:	Nombre de Prandtl
r	:	Rapport stœchiométrique SiO ₂ /C
Re	:	Nombre de Reynolds
Sc	:	Nombre de Schmidt
Sh	:	Nombre de Sherwood

- *Abréviations :*

2D	:	2 dimensions
3D	:	3 dimensions
a-Si	:	Silicium amorphe
BET	:	Méthode Brunauer, Emmett et Teller
CCD	:	Charge-Coupled Device
CFD	:	Computational Fluid Dynamics
CIGS	:	Cuivre-Indium-Gallium-Selenium
CIS	:	Cuivre-Indium-Sélénium
CNRS	:	Centre national de la recherche scientifique
CVD	:	Chemical Vapor Deposition
Cz	:	Czochralski
DDF	:	Degré de difficulté de fusion
DO	:	Discretes Ordinates
EDS	:	Energy dispersive X-Ray spectrometry
EM	:	Electromagnétique
ETL	:	Équilibre thermodynamique local

FTIR	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
Fz	: Zone flottante
GMDS	: Spectrométrie de décharge luminescente
ICP	: Inductively coupled plasma
IEA	: Agence internationale de l'énergie
INES	: Institut national de l'énergie solaire
IR	: Infrarouge
k-epsilon	: Modèle de turbulence
k-omega	: Modèle de turbulence
LES	: Large Eddy Simulation
mc-Si	: Silicium multicristallin
MEB	: Microscope électronique à balayage
MG-Si	: Silicium de qualité métallurgique
mol	: molaire
NREL	: National Renewable Energy Laboratory
OES	: optical emission spectrometry
pds	: Poids
PECVD	: Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
PIV	: Particle image velocimetry
PME	: Petites et moyennes entreprises
RANS	: Reynolds Averaged Navier-Stokes
RF	: Radiofréquence
RNG	: Re-Normalization Group
RSM	: Reynolds Stress Model
sc-Si	: Silicium monocristallin
SDC	: Spray and Deposit Control
SG-Si ou SoG-Si	: Silicium de grade solaire
Si-cfc	: Silicium cristallin – cubique à face centrée
SiC-h	: Carbure de silicium – hexagonal
SIMPLE	: Semi-Implicit Algorithm for Pressure-Linked Equations
SPCTS	: Science des procédés céramiques et de traitements de surface
SST	: Shear-Stress Transport
ULCOS	: Ultra-Low Carbon dioxide
XPS	: Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

- Composés chimiques

Al	: aluminium
Al₂O₃	: alumine
Al₄C₃	: carbure d'aluminium
Ar	: argon
B	: bore
C	: carbone
CdTe	: tellure de cadmium

CH ₄	:	méthane
Cl ₂	:	dichlore
CO	:	monoxyde de carbone
CO ₂	:	dioxyde de carbone
Cr	:	chrome
Cu	:	cuivre
Fe	:	fer
H	:	hydrogène
H ₂	:	dihydrogène
H ₂ O	:	eau
HBr	:	bromure d'hydrogène
HCl	:	chlorure d'hydrogène
He	:	hélium
HSiCl ₃	:	trichlorosilane
N ₂	:	diazote
Ni	:	nickel
NO	:	monoxyde d'azote
O	:	oxygène
O ₂	:	dioxygène
P	:	phosphore
Si(+g)	:	silicium ionisé
SiC	:	carbure de silicium
SiCl ₄	:	tétrachlorosilane
SiH	:	silane
SiH ₄	:	monosilane
SiO	:	monoxyde de silicium
SiO ₂	:	dioxyde de silicium ou silice
Ti	:	titane
V	:	vanadium
ZrO ₂	:	zircon

Table des matières

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
I.1. L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE	6
I.1.1. Effet photovoltaïque.....	6
I.1.2. Marché de l'industrie photovoltaïque	7
I.1.3. Les technologies de cellules solaires.....	8
I.1.4. Le silicium solaire	10
I.2. LE SILICIUM DE GRADE SOLAIRE : DE L'EXTRACTION JUSQU'AU MODULE PHOTOVOLTAÏQUE.....	13
I.2.1. Extraction du silicium métallurgique.....	13
I.2.2. Purification du silicium	14
a. La voie chimique.....	14
b. La voie métallurgique et les procédés innovants pour la production de SG-Si.....	15
I.2.3. Cristallisation du silicium.....	16
I.2.4. Production des wafers	17
I.2.5. Fabrication des cellules et assemblage du module photovoltaïque.....	18
I.3. RECYCLAGE DE DECHETS DE SILICIUM.....	19
I.3.1. Purification de déchets issus de la découpe « slurry ».....	19
a. Voie « chimique » de purification de la sciure	20
b. Voie « thermique » de purification de la sciure	21
c. Autres voies de purification	22
I.3.2. Purification de déchets issus de la découpe « diamant ».....	22
I.3.3. Perspectives du recyclage des sciures de silicium de la filière solaire	23
I.3.4. Autres sources de déchets de silicium.....	24
I.4. REACTIVITE ET PROPRIETES DU SILICIUM	25
I.4.1. Propriétés physico-chimiques.....	25
I.4.2. Oxydation et réduction du silicium	26
a. Oxydation du silicium solide	26
b. Oxydation du silicium liquide	27
I.4.3. Solubilité et diffusion des impuretés dans le silicium.....	29
I.5. LES PROCEDES ASSISTES PAR TORCHE A PLASMA	30
I.5.1. Les générateurs à plasma thermique	30
I.5.2. Applications de torche à plasma d'arc	32
a. Gestion et recyclage de déchets	33
b. Purification de métaux et métallurgie extractive.....	33
c. Production et purification du silicium	34

<i>I.5.3. Interactions plasma-particules dans un jet de plasma d'arc et influence des paramètres opératoires</i>	36
a. Ecoulement plasma	37
b. Injection et traitement des particules en vol dans un jet de plasma	39
c. Interactions plasma-particules	41
I.6. CONCLUSIONS SUR L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	43
CHAPITRE II. ETUDES PRELIMINAIRES ET STRATEGIE DE L'ETUDE	45
II.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE DECHETS DE SILICIUM	46
<i>II.1.1. Taille des particules, surface spécifique et densité</i>	47
<i>II.1.2. Morphologie</i>	49
<i>II.1.3. Caractérisation chimique</i>	50
a. Composition élémentaire	50
b. Cristallinité et liaisons chimiques	52
<i>II.1.4. Bilan des caractérisations des différentes sciures</i>	54
II.2. APPROCHE THERMODYNAMIQUE	55
<i>II.2.1. Calcul de composition à l'équilibre thermodynamique</i>	55
<i>II.2.2. Cas étudiés</i>	56
<i>II.2.3. Critères de comparaison de calculs</i>	57
<i>II.2.4. Résultats des calculs thermodynamiques</i>	58
a. Calculs dans une atmosphère d'air	58
b. Calculs dans une atmosphère Argon-Hydrogène	59
c. Calculs dans une atmosphère de méthane	65
<i>II.2.5. Discussions sur les calculs thermodynamiques</i>	67
II.3. STRATEGIE DE L'ETUDE	69
<i>II.3.1. Description du procédé</i>	69
<i>II.3.2. Torche à plasma</i>	71
<i>II.3.3. Obstacles techniques et scientifiques</i>	73
<i>II.3.4. Démarche de l'étude</i>	75
CHAPITRE III. ETUDE NUMERIQUE	77
III.1. DESCRIPTION DU MODELE	79
<i>III.1.1. Ecoulement plasma</i>	79
a. Hypothèses du modèle	79
b. Equations de conservation	80
c. Modèle de turbulence	81
d. Intégration du rayonnement	83
e. Propriétés thermodynamiques et de transport	84
f. Méthodes numériques	87

g. Domaine d'étude.....	87
h. Modélisation de la formation du plasma et conditions aux limites	90
III.1.2. Traitement des particules	92
a. Hypothèses et conditions aux limites	92
b. Traitement cinématique des particules.....	95
c. Traitement thermique des particules	96
III.2. VALIDATION DU MODELE	99
<i>III.2.1. Ecoulement libre à l'air ambiant – Choix d'un modèle de turbulence</i>	<i>99</i>
a. Mesures expérimentales de la vitesse et température de l'écoulement	100
b. Choix du modèle de turbulence.....	101
<i>III.2.2. Ecoulement confiné par un prolongateur en atmosphère contrôlée</i>	<i>102</i>
<i>III.2.3. Traitement des particules</i>	<i>104</i>
III.3. RESULTATS DE L'ETUDE NUMERIQUE	105
<i>III.3.1. Influence des conditions opératoires.....</i>	<i>106</i>
a. Influence du courant d'arc et de la nature du gaz	108
b. Influence du diamètre de la tuyère	111
c. Influence de la nature du gaz ambiant	113
d. Remarques de conclusion	114
<i>III.3.2. Influence du confinement du jet de plasma.....</i>	<i>114</i>
a. Influence de la présence d'un prolongateur et d'un creuset sur l'écoulement	116
b. Effet sur le traitement de particules	118
c. Influence de la distance entre le prolongateur et la torche sur le jet de plasma	119
d. Bilan	121
<i>III.3.3. Influence des conditions opératoires sur l'écoulement à proximité du creuset ..</i>	<i>121</i>
a. Vitesses du gaz au voisinage du creuset	121
b. Température du creuset	124
c. Bilan	126
<i>III.3.4. Bilan de l'étude numérique</i>	<i>127</i>
CHAPITRE IV. ETUDE EXPERIMENTALE.....	129
IV.1. DESCRIPTION DU MOYEN D'ESSAI	131
<i>IV.1.1. Banc expérimental</i>	<i>131</i>
<i>IV.1.2. Distribution et injection de la poudre.....</i>	<i>132</i>
<i>IV.1.3. Configurations expérimentales.....</i>	<i>134</i>
<i>IV.1.4. « Indicateurs de performances » du procédé plasma</i>	<i>136</i>
IV.2. RESULTATS DE L'ETUDE EXPERIMENTALE	138
<i>IV.2.1. Etude de la première étape : désoxydation en vol de particules de silicium partiellement oxydées</i>	<i>138</i>
a. Utilisation d'une poudre de silicium commerciale pré-oxydée	138

b. A partir de déchets de silicium.....	147
<i>IV.2.2. Etude de la deuxième étape du procédé : fusion de sciure compactée dans un creuset</i>	<i>153</i>
<i>IV.2.3. Etude du couplage des deux étapes du procédé de purification.....</i>	<i>155</i>
a. Importance de la deuxième étape du procédé	156
b. Influence de la nature de la matière entrante	157
c. Influence de la configuration du procédé	159
d. Quels mécanismes de purification de désoxydation : volatilisation ou carboréduction ?	160
<i>IV.2.4. Bilan de l'étude expérimentale</i>	<i>161</i>
CONCLUSION	166
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	171
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	192
TABLE DES TABLEAUX.....	202
TABLE DES ANNEXES.....	205

Introduction

Le secteur de l'énergie est marqué par plusieurs facteurs :

- l'appauvrissement des ressources fossiles [1] [2] et l'instabilité du prix du pétrole [3],
- des dérèglements climatiques directement liés aux activités humaines [4] [5],
- une demande croissante d'énergie au niveau mondial [6] (Figure 1),
- une volonté politique de diversifier le bouquet énergétique [7] et la perspective de diminuer la part du nucléaire dans le mix énergétique [8] dans certains pays comme récemment l'Allemagne et, à plus long terme, la France,

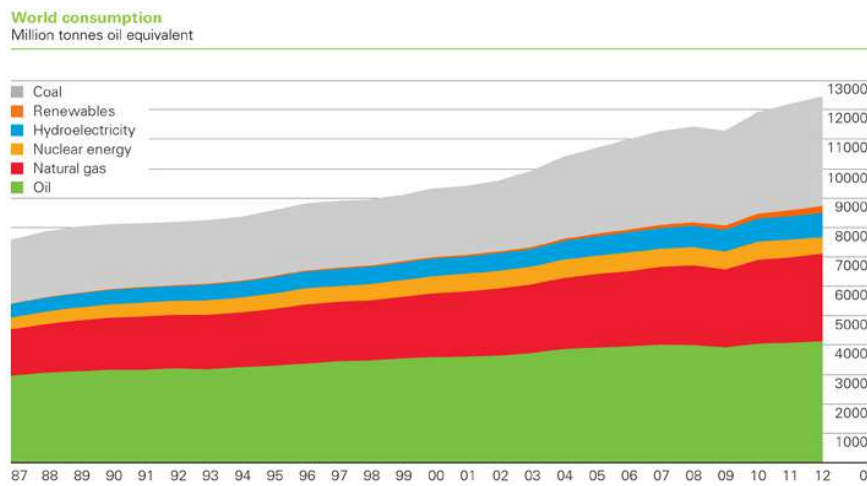


Figure 1 : Consommation de l'énergie mondiale de 1987 à 2012 (BP [6])

Abondante, inépuisable et utilisant des technologies faiblement émettrices de gaz à effet de serre, l'énergie photovoltaïque se positionne comme une des solutions prometteuses. Elle est cependant intermittente, diluée et se révèle actuellement plus coûteuse que d'autres sources d'énergie comme, par l'exemple, l'énergie nucléaire ou l'énergie éolienne. D'après des estimations de l'Agence Internationale de l'Energie (IEA), l'énergie photovoltaïque pourrait représenter jusqu'à 2500 TWh en 2030, soit environ 5% de la génération mondiale d'électricité [9] alors qu'à l'heure actuelle, elle ne représente guère plus de 0,1%.

Aujourd'hui, un des principaux obstacles au développement de l'industrie photovoltaïque est d'ordre économique. Ainsi, en France, le coût de revient du MWh solaire est au-dessus de 100 € contre environ 49 €/MWh pour le nucléaire et environ 82 €/MWh pour l'éolien terrestre [10], bien que la tendance soit à la baisse pour l'énergie solaire [11]. La production de silicium de grade solaire représente environ 50% du coût du module final [12][13] ; elle est notamment un levier important pour la réduction des coûts de fabrication des modules photovoltaïques.

Actuellement, près de 90% des panneaux solaires installés sont basés sur la technologie du silicium. Son cycle de production est résumé sur la Figure 2. Un silicium de qualité métallurgique (de l'ordre de 99%) est d'abord produit par carboréduction de quartz dans un four à arc, puis purifié par une méthode de purification chimique (procédés Siemens) qui s'effectue par voie gazeuse en utilisant des gaz chlorés. Le silicium de qualité solaire (de l'ordre de 99,9999%) est ensuite cristallisé sous forme de lingots et scié en fines tranches, de quelques centaines de micromètres d'épaisseur, appelées « wafers » qui constituent la base de la cellule solaire. Dans le cycle de production du silicium solaire, la plupart des étapes induisent des pertes de matière et en particulier, celle de la production des wafers. En fonction de l'épaisseur de la scie, 30 à 50% de la matière préalablement purifiée et cristallisée est perdu [14][15][16] sous forme d'une boue composée de particules de silicium, d'éléments abrasifs, de résidus de scie et du liquide de refroidissement de la scie.

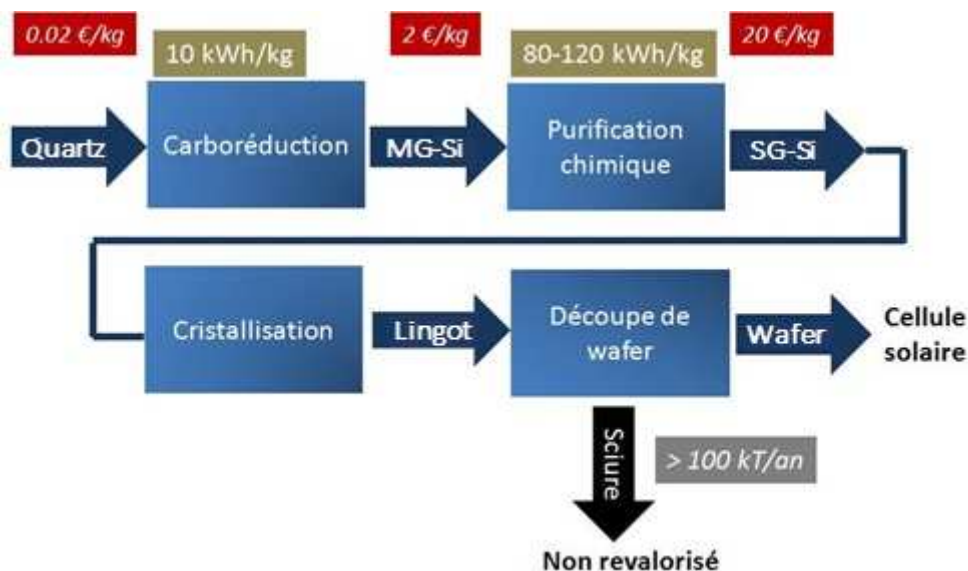


Figure 2 : Ensemble des étapes de production du silicium de grade solaire

Deux voies sont actuellement envisagées pour éviter cette perte de matière qui a un impact non négligeable sur le prix global d'une cellule solaire et sur l'impact environnemental du module photovoltaïque :

- La première voie dite « *kerfless* » (« sans sciure ») consiste à éviter le sciage de lingots. Les wafers sont alors produits par des technologies de fabrication de cellules différentes : silicium ruban [17], frittage d'une poudre de silicium de qualité métallurgique [18] [19] ou encore par un procédé assisté par implantation ionique et clivage [20] ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [21]. Cette voie permet également d'envisager la production de wafers très fins (<100 µm).
- La seconde voie qui est celle envisagée dans cette étude s'intéresse au *recyclage du silicium* présent dans les déchets de sciage des wafers sous la forme de sciure.

Cette voie a déjà donné lieu à de nombreuses études [22], mais n'a pas encore abouti à l'échelle industrielle. Elle consiste à purifier cette sciure qui une fois séchée, se présente sous forme d'une poudre noire, agglomérée et composée principalement de silicium cristallin, de silicium oxydé, de carbone et d'impuretés métalliques telles que le nickel.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse portent sur la purification des déchets de silicium pulvérulents par un traitement dans un jet de plasma thermique généré par une torche à plasma d'arc en vue du recyclage de ces déchets dans la filière solaire. Utilisé depuis plus de 35 ans à l'université de Limoges, en particulier pour la réalisation de revêtements par projection plasma, un plasma d'arc non transféré est caractérisé par une forte densité énergétique ($10^6 - 10^7 \text{ J/m}^3$) et des flux thermiques élevés ($\sim 10^6 \text{ W/m}^2$) aux matériaux qui y sont injectés ; il permet également d'accélérer les cinétiques réactionnelles tout en contrôlant l'atmosphère de réaction.

L'objectif de cette étude menée selon une double approche numérique et expérimentale, est d'évaluer la pertinence de l'utilisation d'un plasma thermique pour purifier un déchet de silicium, c'est-à-dire le désoxyder et le décarburer, et plus particulièrement la sciure de silicium issue de la découpe des wafers. L'étude inclut :

- des calculs de la composition de systèmes chimiques à l'équilibre pour déterminer les espèces qui peuvent se former en fonction de la température et de l'atmosphère,
- des simulations numériques de l'écoulement issu d'une torche à plasma d'arc et du traitement du matériau injecté sous forme pulvérulente dans le jet de plasma. Elles doivent permettre de comprendre l'influence des paramètres opératoires sur le traitement du matériau et aider au dimensionnement du dispositif expérimental,
- des essais expérimentaux couplés à des analyses physico-chimiques de la matière, avant et après traitement en plasma.

La procédure expérimentale, qui consiste à injecter une poudre dans un plasma d'arc soufflé, soulève des questions spécifiques comme celle du transport d'une poudre de faible coulabilité ou la pénétration de particules fines ($< 10 \mu\text{m}$) dans le jet de plasma d'arc. De plus, les faibles temps de séjour (de l'ordre de la milliseconde) des particules dans le jet de plasma et les forts gradients de température et de vitesse dans le milieu plasma peuvent être des obstacles pour obtenir une purification suffisante et homogène de la sciure de silicium.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – UMR CNRS 7315) et la société SILIMELT. Basée sur Talence (Gironde), cette PME commercialise des torches à plasma d'arc et développe des procédés assistés par plasma thermique, notamment pour l'industrie

photovoltaïque (purification du silicium métallurgique) et pour la métallurgie des poudres (sphéroïdisation de particules métalliques).

L'essentiel des travaux menés au cours de la thèse est rapporté dans les quatre chapitres de ce manuscrit. Le premier chapitre présente l'étude bibliographique et traite notamment du silicium solaire, du recyclage des déchets de silicium et des procédés plasma thermique. Le deuxième chapitre présente la stratégie de l'étude en s'appuyant sur la caractérisation de la sciure de silicium à traiter et des calculs thermodynamiques. Les résultats de l'étude numérique obtenus à l'aide d'un code de mécanique des fluides sont décrits dans le troisième chapitre. Enfin, en se basant sur les conclusions de l'étude numérique, l'étude expérimentale menée à l'échelle du laboratoire est résumée dans le dernier chapitre.

Chapitre I. Etude bibliographique

Après une brève introduction sur l'énergie photovoltaïque, cette étude bibliographique aborde le silicium solaire, depuis son extraction jusqu'à la fabrication d'un module solaire, les travaux antérieurs sur le recyclage et la revalorisation de sciure de silicium et les propriétés et la réactivité du silicium en particulier vis-à-vis de l'oxygène. Elle se conclut sur les torches à plasma et leurs applications aux traitements de déchets, à l'extraction et à la purification de métaux et enfin au traitement du silicium.

I.1. L'énergie photovoltaïque

I.1.1. Effet photovoltaïque

Le Soleil représente une source quasiment inépuisable d'énergie. L'irradiation solaire moyenne est évaluée à 1368 W/m² hors atmosphère [23], 1000 W/m² au maximum sur la surface de la terre et entre 100 et 200 W/m² en France soit par an, environ 1 MWh/m² [24]. Au niveau de la mer et sur l'ensemble de la planète, elle est estimée à 754 millions de TWh. A titre de comparaison, l'énergie primaire consommée en 2004 était d'environ 12,9 Gtep soit 150 000 TWh [6]. Illustré sur la Figure 3, l'effet photovoltaïque correspond à l'apparition d'une différence de potentiel entre les deux côtés d'une jonction semi-conductrice sous l'action d'un rayonnement lumineux. La conversion d'un rayonnement incident en électricité est provoquée par le déplacement d'électrons converti en un courant électrique utilisable.

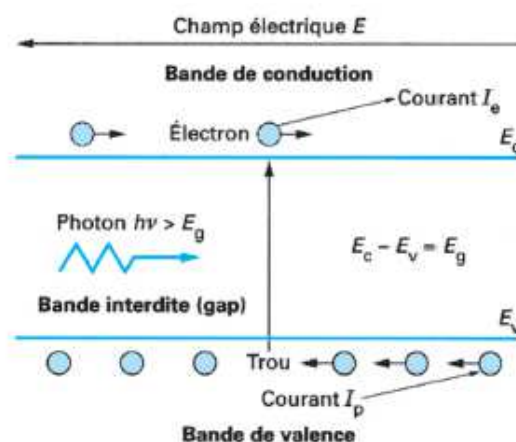
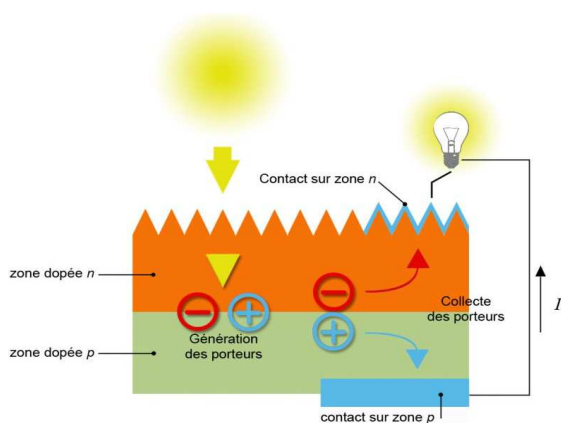


Figure 3 : Principe d'une cellule photovoltaïque [25] Figure 4 : Création d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur [26]

Dans un solide, la structure des atomes implique une répartition des niveaux d'énergie électronique en différentes « bandes » : bande de conduction, bande de valence, bande interdite. Le rayonnement électromagnétique, issu du Soleil, est constitué de photons dont l'énergie (E) est donnée par la relation de Planck en fonction de sa fréquence (ν), de la constante de Planck (h), de la célérité de la lumière (c) et de la longueur d'onde (λ) :

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Pour un matériau semi-conducteur, chaque photon incident transfère son énergie à la matière en créant une paire électron-trou, si son énergie est suffisante, c'est à dire supérieure au gap E_g (1,12 eV à 300 K pour le silicium [24]). Le gap d'un matériau est un facteur déterminant pour le fonctionnement d'une cellule, il peut être défini comme l'énergie nécessaire pour exciter un électron, c'est à dire pour provoquer la montée d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction (Figure 4). La montée de l'électron se traduit par l'apparition d'une pseudo-charge positive dans la bande de valence : le trou. Les électrons sont collectés par une électrode reliée à un circuit électrique extérieur. La présence d'un champ électrique permanent interne au matériau favorise l'attraction des électrons vers l'électrode, ce phénomène évitant que les porteurs (électrons et trous) ne se recombinent.

Toutefois, pour des technologies de cellules classiques, une grande partie du rayonnement incident est perdue par non-absorption des photons ou recombinaison des paires électrons-trous (thermalisation) ; avec un seul matériau absorbeur, le rendement maximal de la cellule solaire ne dépasse pas le seuil de 30%. Ce rendement est défini comme le rapport entre l'énergie électrique produite et l'énergie lumineuse reçue sur la surface de la cellule.

Pour créer le champ électrique permanent interne au matériau, deux zones sont créées : une zone dopée **p** (exemple: le bore qui produit un déficit d'électrons) chargée positivement et une zone dopée **n** (exemple : le phosphore qui produit un excès d'électrons) chargée négativement, qui forment une jonction p-n. La présence de porteurs de charges de signes opposés de part et d'autre de cette zone induit un champ électrique, donc une tension. Le comportement de cette jonction est similaire à celui d'une diode en n'autorisant le passage du courant que dans un sens : orientation du déplacement des électrons.

I.1.2. Marché de l'industrie photovoltaïque

Actuellement, bien qu'en pleine émergence, le marché de l'énergie solaire est encore limité par le manque de compétitivité des panneaux photovoltaïques par rapport aux autres technologies de production d'électricité (nucléaire, éolien et hydraulique). Le prix de revient d'un module solaire était estimé à 14 €/Wc en 1975 et a connu depuis une série de baisse ; il est actuellement inférieur à 1 €/Wc [24]. Le watt-crête (Wc) est l'unité standard pour l'énergie solaire photovoltaïque ; il représente la puissance fournie sous un ensoleillement standard de 1000 W/m² à 25°C. En revanche, depuis plusieurs années, le coût de l'électricité photovoltaïque diminue et la convergence de ce coût avec le prix moyen de l'électricité en France pourrait être atteinte avant 2020 (Figure 5) [24].

Malgré tout, la production d'un panneau solaire est relativement gourmande en énergie : en 2012, le temps de retour énergétique variait de 1 à 3 ans en fonction de la technologie utilisée et des conditions d'irradiation, selon un rapport de l'institut Fraunhofer [27].

Critère de référence pour évaluer la performance énergétique d'un module, le temps de retour énergétique est défini comme le temps nécessaire pour que le module ait produit autant d'énergie que celle nécessaire à sa production.

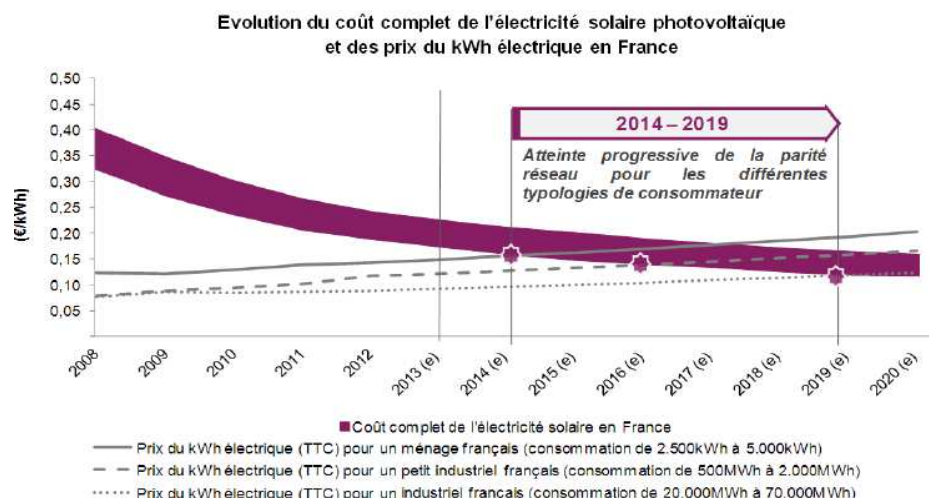


Figure 5 : Evolution du coût complet de l'électricité produite par les panneaux photovoltaïques [11]

La production d'électricité par les panneaux solaires représente en France environ 3,1% parmi les ressources dites « renouvelables » [28]. Bien qu'elle constitue une faible part dans le mix énergétique globale ($< 0,1\%$), la puissance du parc photovoltaïque croît de façon exponentielle chaque année en Europe, et notamment en France (Figure 6). Avec la demande croissante d'énergie du marché chinois et un potentiel faiblement exploité des régions de la « Sunbelt » (Moyen Orient, Afrique), le solaire photovoltaïque pourrait représenter 1% de la consommation mondiale d'électricité en 2020 contre 0,1% en 2009 [24].

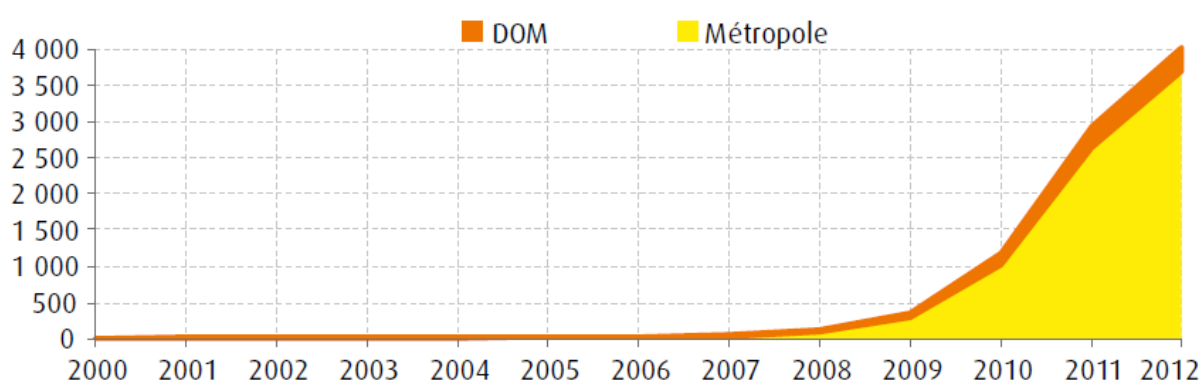


Figure 6 : Puissance annuelle installée du parc photovoltaïque en MW en France [29]

I.1.3. Les technologies de cellules solaires

Depuis 1975, la course aux records de rendement de cellule a contribué à la progression des performances de l'ensemble des filières (Figure 7). Il existe plusieurs familles de technologies de cellules solaires ; elles sont généralement classées en trois générations.

Présenté plus en détail dans le paragraphe I.1.4, le silicium cristallin (multicristallin ou monocristallin) est le matériau semi-conducteur de la première génération. Il représente environ 90% du marché en termes de production des panneaux solaires (Tableau 1). D'après Slaoui [24], cette filière tend vers le développement de cellules à très haut rendement (>23%), à partir de wafers ultraminces (< 100 μm d'épaisseur), très purs et avec des coûts de fabrication largement diminués.

Technologies de cellules	Silicium multicristallin (mc-Si)	Silicium monocristallin (sc-Si)	Silicium amorphe (a-Si)
%	30,9	57,0	3,4
Technologies de cellules	Cadmium telluride (CdTe)	Cuivre-Indium-Sélénium (CIS)	Autres : organiques
%	5,5	2,4	0,8

Tableau 1 : Répartition du nombre de modules en fonction de la technologie de cellules en 2011
(Source : Hespul, d'après Photon International 2012)

La deuxième génération est basée sur des matériaux semi-conducteurs (silicium amorphe, Cuivre-Indium-Gallium-Selenium (CIGS), tellure de cadmium,) déposés en couches minces par des procédés de type dépôt physique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) ou évaporation sous vide. Bien que peu performantes (<10%), les cellules organiques comme la jonction fullerène/polythiophène en films minces sont intéressantes pour leurs faibles coûts de production. En comparaison avec la première filière, les performances sont plus faibles mais les coûts de production sont aussi plus faibles (< 1 €/Wc). Le développement de méthodes de croissance de films peu coûteuses et exemptes de matériaux rares (Indium) et nocifs (Cadmium) constitue le principal défi de cette filière [24].

La troisième génération concerne des cellules à très haut rendement de conversion (>30%) grâce à une limitation des pertes optiques et électriques. Elle inclut des cellules à colorants, constituées d'une matrice poreuse fonctionnalisée par greffage de colorants photoactifs, qui permettent d'envisager une conversion plus efficace du rayonnement incident en multipliant les phénomènes d'absorption solaire, et des cellules dites « multispectrales », déjà utilisées dans le domaine spatial, basées sur des multijonctions de plusieurs matériaux semi-conducteurs avec différents gaps absorbant les rayonnements ultraviolet, visible et infrarouge. Ce type de cellule permet d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à 40% [30].

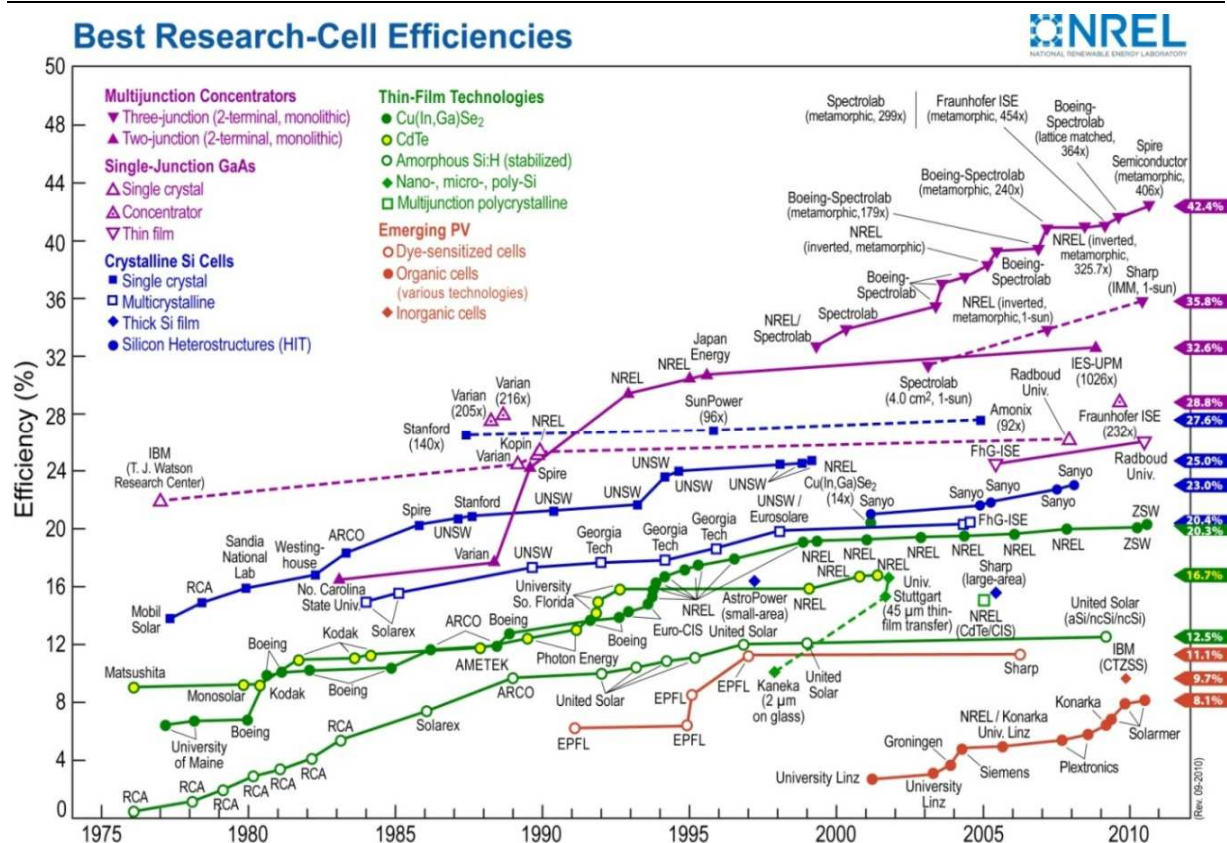


Figure 7 : Evolution de l'efficacité des cellules photovoltaïques par type de technologies de 1975 à 2011 (NREL [31])

I.1.4. Le silicium solaire

Malgré les meilleures propriétés de conversion de certains matériaux (ex. tellurure de cadmium, sulfure de cadmium) [32] ou les coûts de production moindres pour les cellules en couches minces, l'abondance, la stabilité, la non-toxicité du silicium ainsi que la maîtrise de sa technologie par le biais de la microélectronique en fait encore un matériau prometteur pour l'avenir de l'industrie photovoltaïque.

Il existe plusieurs sortes de silicium utilisées pour les panneaux solaires. Le Tableau 2 résume les principales caractéristiques de chaque technologie de silicium solaire.

Les tolérances sur les taux d'impuretés [15][33] entre un silicium de grade solaire appelé « SoG-Si », précisées dans le Tableau 3, et un silicium de grade électronique différent de trois ordres de grandeur : de l'ordre du ppm pour le silicium de grade solaire contre 10^{-3} ppm pour le silicium de grade électronique.

Type de silicium	Caractéristiques	Rendement de cellule	
		Module	Labo.
<i>Monocristallin (sc-Si)</i>	bon rendement, production de cellule gourmande en énergie,	18-22%	25%
<i>Multicristallin (mc-Si)</i>	bon rapport performance/coût de production, rendement intermédiaire	14-18%	20,4%
<i>Couches minces (a-Si)</i>	faible énergie consommée pour sa production, aptitude à être déposé sur des surfaces de l'ordre du m ² , rendement médiocre, dégradation sous la lumière	7-10%	12,5%
<i>Ruban</i>	gain de matière, vitesse de croissance plutôt lente	10-15%	-

Tableau 2 : Familles de silicium utilisée pour les cellules photovoltaïques [24][27]

<i>Impuretés (en ppm)</i>	Al, Fe	Ni, Cu	Ti, V, Cr, Co	Autres métaux	B	P	C	O
<i>Pizzini [33]</i>	< 50	< 10	< 5	10	< 3	< 3	6	-
<i>Sarti [15]</i>	1 à 10				1	5	10	10

Tableau 3 : Tentative de définition d'un silicium de grade solaire – tolérances en impuretés

Les éléments dopants présents dans les sites substitutionnels, difficilement extractibles par ségrégation comme le phosphore et le bore dégradent considérablement les rendements de conversion des cellules en affectant la mobilité des porteurs. Ils favorisent la recombinaison des porteurs et affectent la durée de vie des paires électron-trou, ce qui altère les mécanismes de transport. Les matériaux « compensés » (concentrations similaires en bore et phosphore) nuisent globalement à la création de porteurs et diminuent donc la conductivité électrique du silicium.

Les impuretés métalliques surtout présentes dans les sites interstitiels, telles que le cuivre ou le fer, diminuent la mobilité et la longueur de diffusion des porteurs ainsi que la concentration des porteurs en favorisant la recombinaison des paires électrons-trous [33][34]. La Figure 8 indique l'effet de la concentration en impuretés métalliques sur l'efficacité d'un panneau solaire.

Quant à l'oxygène, il est présent dans les sites interstitiels sous forme de précipités de type SiO_x ; une forte concentration affecte la génération, la recombinaison et la durée de vie des porteurs minoritaires [35]. La présence de SiO_x conduit à la formation de précipités avec les autres impuretés présentes dans le silicium, et donc à la diminution de la durée de vie et de la longueur de diffusion des porteurs. La concentration en oxygène d'un silicium de grade

électronique est autour de 10 ppm soit 10^{18} atomes/cm³ [36] contre 500 à 1000 µg/g pour le silicium métallurgique [37].

Le carbone se précipite sous forme de carbure de silicium qui favorise la recombinaison des porteurs, contrairement au carbone dissous [38]. La précipitation du carbone est d'autant plus favorisée que la concentration en oxygène est importante [38].

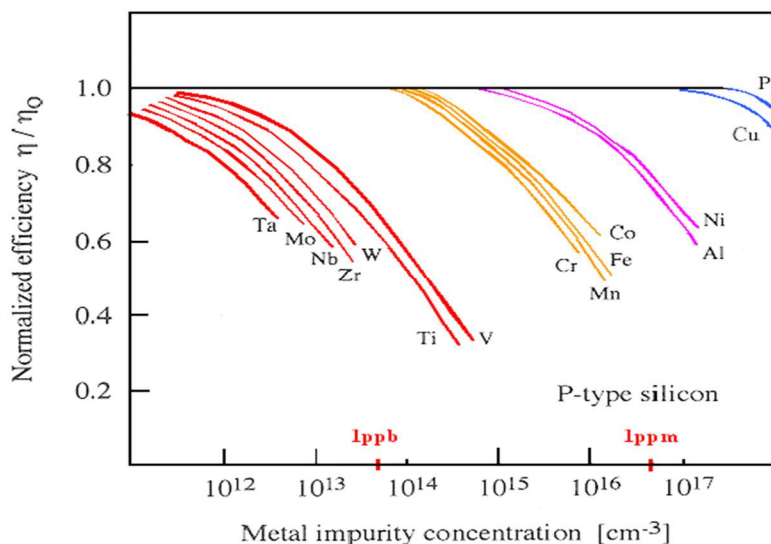


Figure 8 : Effet des impuretés métalliques sur le rendement des cellules [33]

I.2. Le silicium de grade solaire : de l'extraction jusqu'au module photovoltaïque

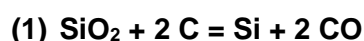
Les déchets de silicium de l'industrie microélectronique ont longtemps alimenté la filière solaire, mais actuellement les producteurs de modules photovoltaïques s'approvisionnent directement aux mêmes sources que l'industrie microélectronique. A partir des années 2000, le prix du silicium a tout d'abord connu une flambée des prix (de 10 \$/kg en 2000 jusqu'à 450 \$/kg en février 2008) à cause d'une demande croissante liée à l'essor de l'industrie photovoltaïque. Depuis, le prix du silicium solaire a connu des baisses significatives grâce à l'ouverture de nombreuses usines de purification chimique en Chine. Son prix est actuellement stabilisé en dessous de la barre des 30 \$/kg [39][40][41].



Figure 9 : Du silicium au module photovoltaïque

I.2.1. Extraction du silicium métallurgique

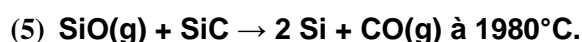
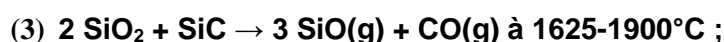
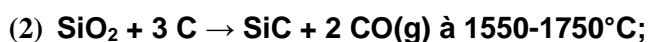
Le silicium métallurgique (MG-Si) est produit par carboréduction de la silice (SiO_2) par électrométallurgie dans un four à arc électrique dont la puissance peut atteindre 30 MW. Ce procédé consiste à porter à haute température (jusqu'à 3000°C) un mélange de silice (souvent du quartz relativement pur) et d'espèces carbonées (coke, houille). Le chauffage est assuré par un arc électrique qui éclate entre des électrodes en graphite plongées dans le mélange déversé dans un creuset. Le carbone « se combine » avec l'oxygène de la silice pour former du silicium et du monoxyde de carbone selon la réaction globale suivante :



Le silicium est recueilli à l'état liquide en coulée continue, grâce à des orifices dans le creuset, puis séparé du laitier constitué d'oxydes métalliques, de silicates et d'aluminates avant d'être solidifié par coulée en lingotière. La pureté du silicium obtenu par ce procédé est comprise entre 98% et 99,5%. Les principales impuretés sont dues soit au procédé lui-même, SiC et SiO_2 , soit aux impuretés contenues dans les matières premières (minerais et électrodes) : fer, aluminium, bore ou encore phosphore.

Ce procédé consomme une quantité d'énergie équivalente à 14 kWh par kilogramme de MG-Si produit et les émissions de CO_2 sont de 3,14 tonnes pour 1 tonne de MG-Si produite, hors consommation électrique [42].

En réalité, la réaction est plus complexe que la réaction (1) : il y a formation de composés intermédiaires comme SiC ou SiO. Filsinger et Bourrie [43] ont identifié les principales réactions intervenant lors du processus réactionnel jusqu'à 2000°C, réactions qui ne sont ni indépendantes ni consécutives :



Le silicium obtenu par électroméallurgie n'est pas suffisamment pur pour les applications solaires. Il doit être purifié pour approvisionner la filière solaire.

En rupture totale avec le procédé traditionnel par carboréduction, la réduction de silice par voie gazeuse (sous vide ou en atmosphère d'hydrogène) [44], la réduction aluminothermique en four inductif de la silice [45], la réduction par électrolyse de la silice dans une solution de sels fondus [46], la dissociation de nitrure de silicium dans un four solaire [47] ou encore la magnésiothermie couplée à des traitements hydroméallurgiques [48] ont fait l'objet de publications dans la littérature scientifique mais sont restés jusqu'à ce jour à l'échelle du laboratoire.

I.2.2. Purification du silicium

a. La voie chimique

La voie traditionnelle de purification du silicium métallurgique est la voie dite « chimique », utilisée à l'origine pour l'élaboration de silicium de qualité électronique. Elle présente de nombreuses variantes selon l'opérateur (Siemens, Union Carbide Chemicals, Ethyl Corporation) basées sur trois opérations principales : la synthèse, la distillation et la pyrolyse.

Ces procédés de purification reposent sur la réactivité du silicium avec les ions chlorures ou encore avec l'hydrogène. Ils consistent à synthétiser des silanes gazeux (trichlorosilane (HSiCl_3) pour le procédé Siemens et monosilane (SiH_4) pour le procédé Union Carbide), à les purifier par distillation puis à les décomposer thermiquement pour obtenir du silicium de grande pureté comme produit final : pureté jusqu'au ppb soit 10^{-9} . La synthèse du silicium en présence de chlorure d'hydrogène (HCl) ou de dichlore (Cl_2) permet de séparer le silicium métallurgique des impuretés qu'il contient.

L'importante consommation énergétique (autour de 80-120 kWh par kg de silicium traité [42]) et l'utilisation de produits toxiques et dangereux pour la santé humaine, tels que les chlorosilanes, constituent les principaux inconvénients de ces procédés. Dans le but de réduire la consommation énergétique, des recherches sont en cours pour adapter ces procédés à la

filière solaire : réacteur à lit fluidisé, décomposition du monosilane dans un réacteur CVD ou encore réduction des chlorosilanes par du zinc [49].

b. La voie métallurgique et les procédés innovants pour la production de SG-Si

Afin de limiter l'impact environnemental et les coûts du silicium solaire, de nombreuses recherches ont porté sur la purification dite « métallurgique » afin d'éliminer la phase de purification chimique dans le cycle de production du SG-Si.

Les procédés par voie métallurgique consistent traditionnellement en des fusions et des solidifications successives pour l'élimination progressive des impuretés, couplées à de l'hydrométallurgie. Il est généralement admis que la voie métallurgique permettrait d'atteindre une consommation énergétique de l'ordre de 35-40 kWh par kg de silicium purifié, soit une diminution de 2 à 3 fois en comparaison à celle nécessaire pour la purification chimique [42].

Lors de la carboréduction de la silice en four à arc, les minerais (graphite, sable) représentent la principale source d'impuretés en bore et en phosphore. Des matières premières pauvres en éléments dopants (bore, phosphore) sont déjà utilisées pour la filière solaire [49]. Dans le cadre du projet SOLSILC [49], un procédé à deux étages a été mis au point pour la production de SG-Si ; il consiste (1) en la production de carbure de silicium dans un four à plasma rotatif à partir de quartz et de coke de haute pureté puis (2) de la carboréduction de la silice dans un four à arc électrique avec le carbure de silicium produit comme agent réducteur. Par ailleurs, des travaux ont porté sur l'utilisation de solvants organiques pour l'extraction du bore de la silice [50], avant la carboréduction en four à arc.

De nombreux procédés ont été développés afin d'extraire les différentes impuretés contenues dans le MG-Si. Leur efficacité varie considérablement selon le type d'impureté et une combinaison de traitements de purification semble indispensable pour obtenir un silicium de grade solaire [51].

Les procédés adaptés à l'extraction des impuretés métalliques sont les suivants :

- Lavage acide [52] (sulfurique, nitrique ou chlorhydrique), couplées ou non avec des ultrasons [53], qui permet de dissoudre les impuretés métalliques (aluminium, fer et titane) contenues dans du silicium broyé ($<100\text{ }\mu\text{m}$), du fait de l'excellente tenue du silicium aux acides (excepté à l'acide fluorhydrique),
- Ségrégation directionnelle [54][55] où les impuretés (en particulier Fe, Ti, Al) sont éliminées par ségrégation des impuretés dans la zone liquide flottante,
- Cristallisation « fractionnelle » par mélange du silicium avec un métal « solvant » comme l'aluminium [56], l'étain [57] ou encore le magnésium. Le solvant métallique est complètement miscible avec le silicium à l'état liquide ; mais non miscible à l'état solide, ce qui induit une ségrégation des impuretés vers le métal solvant durant la solidification

du silicium. Particulièrement efficace pour les impuretés métalliques, cette technique est relativement efficace pour le phosphore : jusqu'à 75% du phosphore initial peut être extrait.

A l'exception de la cristallisation « fractionnelle », les procédés précédemment cités sont inefficaces pour l'élimination des éléments dopants, comme le bore et le phosphore.

Par exemple, pour le déborage et la décarburation du silicium, un traitement oxydant [58], assisté souvent par plasma, permet la volatilisation du bore lorsqu'il réagit avec l'oxygène, à la surface du silicium liquide où les impuretés sont entraînées. D.Morvan et J.Amouroux [59] ont notamment contribué à la mise au point d'un procédé de purification par fusion de zone du silicium par plasma inductif. Des procédés assistés par plasma d'arc, transféré [60][61][62] ou soufflé (brevet de SILIMELT [63]) ont également été développés pour la purification du silicium métallurgique.

Puisqu'il présente une pression de vapeur saturante élevée, le phosphore peut être extrait par volatilisation, par un traitement sous vide [64][65], généralement assisté par un faisceau d'électrons [66][67]. Par ailleurs, l'utilisation de plasma micro-ondes s'est révélée efficace pour l'extraction du phosphore [68], en favorisant sa diffusion à travers le silicium, en dessous de son point de fusion.

G.Flamant et al. [69] ont proposé d'éliminer le phosphore en utilisant un four solaire à pression réduite (0,05 atm) ; un léger flux de vapeur d'eau permet de volatiliser le bore contenu dans le silicium liquide, en l'oxydant. Le traitement du silicium liquide par des laitiers [70][71], généralement à base d'oxydes de calcium, de sodium et de silice, favorise le transfert des impuretés, comme le bore ou le phosphore, vers le laitier [72].

I.2.3. Cristallisation du silicium

Après sa purification, le silicium est cristallisé par différentes techniques adaptées au type de silicium que l'on veut obtenir :

- pour le silicium monocristallin, la principale méthode utilisée est celle de Czochralski (Cz) qui consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin. L'autre méthode dite de Zone Flottante (Fz) consiste à chauffer jusqu'à la fusion d'une zone que l'on déplace le long d'un lingot, afin de ségréger les impuretés métalliques dans les zones fondues.
- pour le silicium multicristallin, des procédés de coulage en lingotière dans laquelle est opéré un refroidissement lent (2-3 °C/min) sont utilisés pour sa cristallisation. Ils peuvent durer quelques dizaines d'heures mais ils sont moins coûteux en temps et en énergie que les procédés de cristallisation du silicium monocristallin. Il existe quelques

variantes à ces procédés notamment un procédé de coulée continue en creuset chauffé par induction électromagnétique [24].

- pour le silicium ruban autosupporté, la méthode de fabrication consiste à entraîner un ruban de silicium sur un support plan (en silicium métallurgique ou en carbone) à partir d'un bain de silicium fondu.

Les couches minces de type amorphes ou nanocristallines sont réalisées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD : Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), qui permet de revêtir un substrat de type silicium métallurgique (acceptable du fait de la faible distance parcourue par les photons) par une couche de silicium dont l'épaisseur peut atteindre 40 μm .

I.2.4. Production des wafers

Après la cristallisation du silicium de grade solaire, les lingots sont découpés en plaques appelées wafer à l'aide d'une trame dense de fils enroulés autour d'une bobine. Un mélange visqueux, appelé « slurry » selon la dénomination anglaise, constitué d'un liquide organique (glycol) et de particules de carbure de silicium coule le long du fil et permet le sciage des lingots de silicium (Figure 10). Etant donné la finesse des wafers sciés (de l'ordre de 200-300 μm), cette étape induit des pertes importantes de silicium solaire. A l'heure actuelle, en moyenne, 40% de la matière initiale devient un déchet non revalorisé et non recyclable [16].

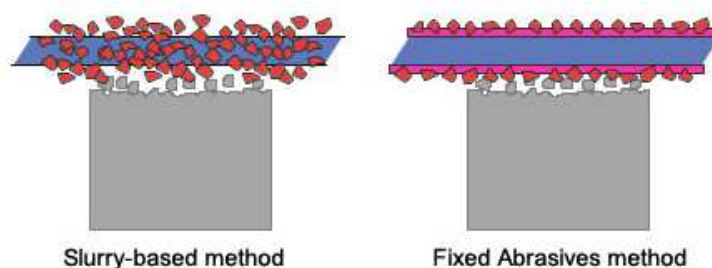


Figure 10 : Technique de découpe des wafers : « slurry-based » et « fixed abrasives » [73]

A l'horizon de 2020, le marché s'oriente vers le remplacement de la technologie de découpe « slurry » par la découpe par fils diamantés (« fixed abrasives » en anglais), en particulier pour le silicium monocristallin [74]. Dans ce procédé de découpe, les « dents de la scie » sont fixées sur le fil sous forme de fines particules de diamant à l'aide d'un film de nickel/zinc déposé par électrodéposition ou à l'aide d'une matrice d'époxy (Figure 10). La découpe par fils diamantés augmente la vitesse de découpe. Néanmoins, le coût du fil ainsi que la sensibilité aux tremblements sont des inconvénients significatifs pour ce procédé de découpe. L'étape de découpe peut avoir un impact important sur la qualité du wafer, notamment sur sa tenue mécanique, et donc sur le rendement des panneaux solaires, en particulier pour le silicium polycristallin [75]. Toutefois, certaines études ont montré que le

sciage avec des fils diamantés n'altère pas la qualité des cellules solaires [76], surtout pour la découpe de lingots de silicium monocristallin.

I.2.5. Fabrication des cellules et assemblage du module photovoltaïque

Chaque fabricant de module photovoltaïque basé sur le silicium, mono ou multicristallin, développe sa propre chaîne de production avec des choix technologiques différents. Cependant, il est possible de définir une série d'étapes communes pour la production de cellules solaires multicouches (Figure 11) [42][77] :

1. *Décapage de la surface du wafer dans un bain acide* : élimination des défauts superficiels créés par le sciage,
2. *Texturation de la surface du wafer par gravure sélective dans un bain alcalin* : collecte améliorée des photons en réduisant la réflexion (confinement optique),
3. *Dopage de la face avant de type n par diffusion thermique (800-900°C) de phosphore* : création d'une jonction p-n à la base de l'effet photovoltaïque,
4. *Gravure plasma* avec un mélange de tétrafluorométhane et d'oxygène soumis à un champ électromagnétique à radiofréquence : retrait de la couche dopée n sur les côtés de la jonction,
5. *Dépôt à base d'oxyde ou de nitrure de silicium par PECVD* sur la face avant : couche antireflet et passivation de la surface pour limiter la recombinaison de charges,
6. *Dopage de la face arrière de type p par diffusion thermique (850°C) d'aluminium* : conducteur ohmique avec l'électrode arrière,
7. *Métallisation par sérigraphie d'argent (face avant) et par frittage de pâtes d'aluminium (face arrière)* : amélioration du contact électrique avec les électrodes de collecte de porteurs de charge.

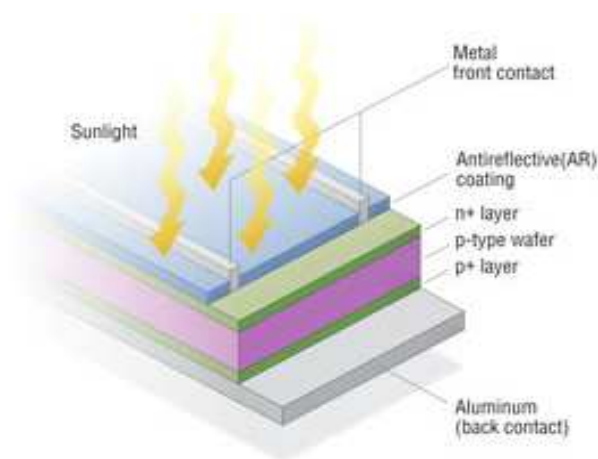


Figure 11 : Les différentes couches d'une cellule solaire [78]



Figure 12 : Module solaire photovoltaïque [79]

Les cellules sont ensuite raccordées en chaîne, puis la matrice est encapsulée et encadrée et enfin, le module (Figure 12) est connecté à une boîte de jonction permettant son raccordement électrique.

I.3. Recyclage de déchets de silicium

Les déchets issus de la production de wafer pour les panneaux photovoltaïques (environ 40%) constituent une ressource potentielle et encore inexploitée pour la production de silicium de grade solaire. En 2010, plus de 100 kT de silicium ont été jetées pour environ 145 kT de silicium « utile » [16].

L'intérêt évident de recycler cette matière préalablement purifiée et cristallisée, et donc théoriquement pauvre en éléments dopants, mais contaminée par le procédé de sciage (oxyde, carbone et éléments métalliques) a motivé de nombreuses recherches sur le sujet, en particulier pour la voie découpe « slurry ». En plus de la revalorisation du silicium, la diminution des performances de sciage lors de l'incorporation progressive de silicium dans le slurry rend la séparation du silicium et des particules abrasives particulièrement attractive, en raison du coût élevée du remplacement du liquide abrasif (jusqu'à 250 k\$/an pour une installation industrielle [80]).

Ce paragraphe vise à lister l'ensemble des procédés (articles de revue, brevets, articles de presse) qui ont été étudiés en vue du recyclage et de la purification des déchets de silicium pour la filière solaire et/ou leur revalorisation. Les travaux sur la sciure issue de la découpe « slurry » puis ceux concernant la sciure issue de la découpe « diamant » seront d'abord présentés de manière exhaustive. Les perspectives sur le recyclage de la sciure de silicium seront ensuite discutées avant d'évoquer brièvement les travaux qui ont porté sur le recyclage des autres déchets de silicium générés dans la chaîne de fabrication des cellules.

I.3.1. Purification de déchets issus de la découpe « slurry »

Pour la technique conventionnelle de fabrication des wafers, différents articles parus dans la littérature scientifique et des brevets attestent de l'intérêt de recycler ce déchet. Toutefois, malgré des résultats prometteurs, aucune solution technique n'a émergé à ce jour à l'échelle industrielle, à cause des difficultés technologiques pour la passer à une échelle supérieure tout en maintenant le prix du silicium recyclé compétitif en comparaison avec le silicium sortant de la filière solaire classique (de l'ordre de 18 \$/kg [81]).

Le déchet est constitué majoritairement de silicium, de carbure de silicium (issu des éléments abrasifs), d'oxyde natif de silicium (augmentation de la surface spécifique de la matière) ainsi que d'impuretés métalliques (fer et cuivre issus de la scie).

Les impuretés métalliques peuvent être facilement éliminées par lavage acide [52][82] ou solidification directionnelle [82]. Pour éliminer l'oxyde superficiel, certains travaux utilisent

de l'acide fluorhydrique [83], sans pour autant justifier cet usage avec des analyses en teneurs d'oxygène. De plus, d'après la littérature [84], certains acides peuvent induire des phénomènes d'oxydation du silicium. En revanche, la séparation des particules de silicium et de carbure de silicium s'avère compliquée, celles-ci présentant des tailles et des densités relativement proches. Ainsi, les procédés de centrifugation sont inefficaces pour l'extraction du carbure de silicium ou de l'oxyde de silicium [82][85].

L'ensemble des techniques de purification répertoriées est classé dans ce paragraphe en deux catégories principales ; la voie dite « chimique » qui est réalisée en phase aqueuse ou organique et à basse température ($<500^{\circ}\text{C}$), et la voie dite « thermique » qui est réalisée à partir de silicium fondu.

a. Voie « chimique » de purification de la sciure

Pour faciliter la séparation du silicium et du carbure de silicium, la sédimentation sous un champ électrique ou « électrophorèse » [86][87] a été proposée, en se basant sur la différence de densité des deux matériaux sous l'effet du champ électrique (Figure 14). La teneur en carbure de silicium a été divisée par 10 [88] : 7,15%pds après traitement contre 75.3%pds avant traitement.

En considérant les différences des propriétés hydrophiles et de densité des deux matériaux, Lin et Tai [89] ont développé une méthode de purification dite « à transfert de phase » avec une phase organique (combustible diesel par exemple) vers laquelle les particules hydrophobes (SiC) se dirigent et une phase aqueuse où les particules hydrophiles (Si) restent. La pureté atteinte est de l'ordre de 98%.

La sédimentation continue des particules en suspension dans un fluide a permis d'atteindre une pureté de 88% [90][91]. En la couplant avec la méthode de transfert de phase, Xing [92] a obtenu un silicium de pureté supérieure à 99,96%. A partir du même principe, les travaux de Hsu [93] ont permis de produire un silicium avec une pureté de 95%, pour un rendement matière de 80%.

En utilisant la force centrifuge, une pureté en silicium de 94% a été atteinte, à l'aide d'un hydrocyclone et de flocculants, en séparant les particules de silicium et de carbure de silicium [94]. L'élutriation en eau supercritique (25 MPa, $>400^{\circ}\text{C}$) a également été utilisée pour séparer les particules selon leur taille : 70% du silicium cristallin a été récupéré avec une pureté de l'ordre de 99% [95].

Par ailleurs, un procédé breveté appelé « flottation à mousse » a été proposé par Billiet et Nguyen [80] ; il utilise des tensio-actifs avec une forte sélectivité pour le silicium.

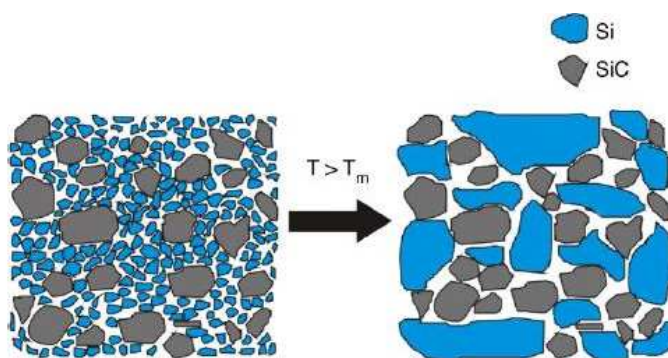


Figure 13 : Recyclage du silicium contenu dans la sciure avec une fusion en four inductif [82]

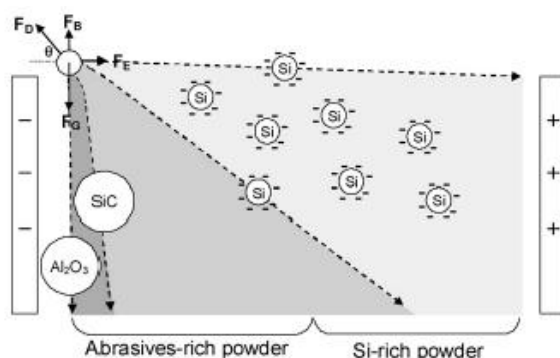


Figure 14 : Principe de l'électrophorèse [86]

b. Voie « thermique » de purification de la sciure

Pour des sciures dont les teneurs en carbure de silicium sont inférieures à 15%, Wang et al. [82][83] ont produit du silicium de grade solaire (rendement de la cellule : 12,6%) avec des taux de récupération autour de 45%, à partir de la fusion de la sciure en four inductif (4 à 15 heures) suivie d'une solidification directionnelle et précédée par une série de traitements à l'acide. En effet, la différence de température de fusion entre le silicium et le carbure permet l'agrégation du silicium à haute température (1500°C), à partir du mélange (Figure 13). En revanche, en plus de l'utilisation de produits toxiques comme le bromoforme, les prétraitements pour abaisser la teneur en carbure de silicium de la sciure sont coûteux et fastidieux.

Un premier projet européen appelé « Re-Si-Cle » [96] a proposé une combinaison de plusieurs étapes de centrifugation, de traitements chimiques, magnétiques ou encore thermiques. L'oxydation des particules de carbure de silicium a été envisagée à l'aide d'un traitement en vol dans un plasma inductif [97]. Les résultats obtenus n'ont pas été communiqués. Quant au projet européen SIKELOR initié en 2013 [81], il mise sur la séparation électromagnétique [98] à partir du silicium liquide pour extraire les particules non conductrices (carbure de silicium, oxyde de silicium, etc) du bain par les forces de Leenov-Kolin [99]. Ces forces agissent sur des particules immergées dans un liquide soumis à un champ EM si les conductivités électriques du liquide et de la particule sont différentes. Des taux d'impuretés inférieures à 200 ppm sont espérés.

Hariharan et Javi ont déposé un brevet [100] sur la carboréduction en four à arc en utilisant la sciure issue de la découpe des wafers comme matière première. Le carbure de silicium est utilisé comme agent réducteur et de la silice est ajoutée pour atteindre les conditions stœchiométriques. D'après ce brevet, un silicium de pureté supérieure à 99,9% est

produit, avec des teneurs en carbone inférieures à 100 ppm et des teneurs en éléments dopants inférieures à 1 ppm.

Enfin, une étude a porté sur l'élimination du carbure de silicium par carburation de l'aluminium sous argon à 1500°C, à partir d'un alliage aluminium-silicium [101]. Toutefois, le silicium est contaminé par le carbure d'aluminium (Al_4C_3).

c. Autres voies de purification

L'utilisation de champs magnétiques permet d'extraire les aiguilles de fer, issues de l'érosion de la scie, sur lesquelles s'attachent des particules de carbure de silicium. 80% des particules abrasives ont été récupérées à l'aide de ce procédé [98]. Hariharan et Javi ont déposé un second brevet [102], basé sur la réactivité du silicium avec le chlore (sous forme de chlorure d'hydrogène) pour convertir le silicium en halosilanes qui sont ensuite pyrolysés pour produire du silicium de haute pureté (>99,999%pds).

Des auteurs [19][86] proposent de remplacer les particules de carbure de silicium par de l'alumine, à cause de la plus grande différence de densité entre l'alumine (3,95) et le silicium (2,33), facilitant ainsi la séparation des deux matériaux. Les travaux de Kong [19] ont permis de produire un silicium dont la pureté est proche de 99,9%pds, suite à une flottaison à mousse couplée à un lavage acide à l'acide chlorhydrique.

I.3.2. Purification de déchets issus de la découpe « diamant »

La difficulté de séparer les particules abrasives de carbure de silicium du silicium cristallin complique considérablement la « recyclabilité » de la sciure produite par la découpe « slurry ». Pour la découpe « diamant », l'absence de slurry et l'utilisation d'eau comme liquide de refroidissement [103] (au lieu de glycol) permettent d'envisager un recyclage facilité des rebuts de découpe de wafer et accessoirement, d'éviter la récupération des particules abrasives.

Le déchet produit par la filière « diamant » est constitué principalement de silicium, de carbone (issu des éléments abrasifs) et d'impuretés métalliques tels que le nickel ou encore le fer (issues de la scie). L'augmentation de la surface spécifique de la matière induit une teneur en oxyde bien plus importante que celle du lingot de silicium de départ.

Malgré l'engouement récent pour la découpe « diamant » réputée comme facilitant la récupération du silicium, peu d'articles traitent du recyclage de la sciure du silicium issue de cette voie ; ces articles proposent essentiellement une simple refusion en atmosphère contrôlée [104][105], un lavage acide [106] ou encore « l'hydrobromination » [107][108].

Inspiré par les travaux de Schumb datant de 1930 sur la réactivité du silicium avec le brome [109], Tomono et al. ont particulièrement étudié le recyclage de la sciure « diamant » par hydrobromination [110]. Le principe est relativement similaire à l'hydrochlorination avec comme élément réactif le bromure d'hydrogène (HBr). Les produits sont des bromosilanes ($\text{Si} + n\text{HBr} \rightarrow \text{SiH}_{4-n}\text{Br}_n + (n-2) \text{H}_2$). Les résultats mettent en évidence une forte diminution des teneurs des déchets en fer, nickel, titane, aluminium et potassium. Toutefois, bien que la présence de carbure de silicium ou de particules de diamant n'altère pas la purification du silicium [107], l'hydrobromination ne diminue pas de manière significative les teneurs en carbone et en oxygène [108].

I.3.3. Perspectives du recyclage des sciures de silicium de la filière solaire

Malgré quelques résultats récents prometteurs à l'échelle du laboratoire, aucune solution technique n'a été développée à l'échelle industrielle. La plupart des travaux suggère qu'il est nécessaire de combiner plusieurs procédés adaptés aux différents types d'impuretés. Par exemple, Wang et al. [83] proposent d'associer une série de lavages acides (nitrique puis fluorhydrique), à des étapes de centrifugation, de fusion en four inductif et de solidification directionnelle pour éliminer successivement le glycol, les impuretés métalliques, les oxydes de silicium et, enfin, le carbure de silicium.

Malgré le regain d'intérêt pour la récupération du silicium cristallin contenu dans les déchets de découpe par différents laboratoires de recherche à l'échelle internationale, la stabilisation du prix du silicium depuis quelques années et la nécessité de combiner plusieurs techniques de purification, parfois difficilement adaptables à l'échelle industrielle, ont contribué à l'absence d'une voie de recyclage des sciure de silicium dans l'industrie des fabricants de silicium de grade solaire jusqu'à ce jour.

Cependant, avec la demande croissante en silicium de qualité solaire, la purification des sciures de silicium issues de la découpe de wafers demeure un enjeu majeur pour augmenter l'offre de silicium solaire tout en diminuant les coûts des panneaux solaires.

La revalorisation de la sciure comme additifs dans les ciments [111][112] et la porcelaine [113] ou comme matière première pour la synthèse de céramiques [114] par frittage réactif (exemple : nitrure de silicium [115], sialon [116] ou le siliciure de magnésium pour ses propriétés thermoélectriques [117]) constitue une alternative intéressante au recyclage de la sciure pour la filière solaire. Il faut aussi noter l'utilisation potentielle de la sciure de silicium pour la production d'hydrogène à partir de réactions avec des solutions alcalines contenant par exemple, des hydroxydes de potassium, de sodium ou de magnésium [118].

I.3.4. Autres sources de déchets de silicium

Dans la chaîne de production de silicium de grade solaire, d'autres déchets sont produits notamment lors de la cristallisation des lingots.

Par exemple, le concassage des lingots de silicium métallurgique produit dans les fours à arc induisent des pertes de matière sous forme de poudre de silicium avec des tailles de particules comprises entre 20 et 200 μm . La purification de ces déchets pulvérulents intéresse les producteurs de silicium métallurgique pour valoriser cette matière pour la filière solaire mais aussi pour la synthèse de silicones ou encore comme éléments d'addition pour des alliages métalliques.

Par ailleurs, lors de la cristallisation du silicium, la partie haute du lingot est retirée du fait de sa contamination par des éléments métalliques (fer, aluminium, etc.) extractibles par des lavages acides, et des inclusions non métalliques (carbure de silicium formé par des interactions avec les éléments chauffants en graphite, ou nitrure de silicium provenant du creuset revêtu de Si_3N_4 ou d'interactions avec l'azote ambiant).

Malgré les différences de densité entre le nitrure (3,44), le carbure (3,21) et le silicium liquide (2,33), les techniques de sédimentation ne sont pas adaptées à l'échelle industrielle puisque les temps de sédimentation sont longs : 1 heure pour 20 g à l'échelle du laboratoire [119]. Zhang et al. [120] ont mis au point un procédé de filtration du silicium liquide, à l'aide d'un filtre en carbure de silicium ou en graphite, avec un rendement de 97% pour les inclusions supérieures à 10 μm , mais plusieurs verrous restent encore à lever pour le développer à l'échelle industrielle, en particulier la contamination du silicium par le filtre, le décolmatage de celui-ci et l'extraction des inclusions supérieures à 10 μm .

Inspiré par les procédés développés par Kolin et Leenov [99][121] et basé sur la différence de conductivité électrique entre le silicium liquide et les inclusions, la séparation électromagnétique est une technologie prometteuse pour le recyclage de ce type de déchets à partir d'un bain de silicium liquide [119].

I.4. Réactivité et propriétés du silicium

Isolé pour la première fois en 1823 par le chimiste Berzelius [122], le silicium est un métalloïde tétravalent. Après l'oxygène, il constitue l'élément le plus abondant (sous forme de silice ou de silicate) dans la croûte terrestre soit 28% de la croûte terrestre en composition élémentaire [123]. Ce paragraphe porte sur les propriétés physico-chimiques du silicium, et en particulier sur la réactivité du silicium solide et liquide vis-à-vis de l'oxygène et du carbone, principales impuretés dans la sciure de silicium.

I.4.1. Propriétés physico-chimiques

Sous forme amorphe, le silicium est de coloration brune alors que sous forme cristalline, il est gris avec une apparence métallique. D'un point de vue mécanique, le silicium est un matériau plutôt dur mais peu ductile. Il présente une excellente résistance aux acides, sauf à l'acide fluorhydrique. Ses principales propriétés sont résumées dans le Tableau 4 [124][125][126]:

Propriété	Masse volumique	Masse molaire	Viscosité à 1900 K	Emissivité (λ # 1,1 – 1,6 μm) à 300 K	Conductivité thermique à 300 K	Gap à 300 K
Valeur	2330 kg/m ³	28,08 g/mol	0,49 mPa.s	0,58	140 W/m/K	1,12 eV
Propriété	Température		Chaleur spécifique		Chaleur latente	
	fusion	ébullition	25°C	1414°C	fusion	ébullition
Valeur	1414°C	3265°C	700 J/kg/K	1000 J/kg/K	1800 kJ/kg	13700 kJ/kg
Propriété	Coefficient dilatation thermique	Module d'Young	Ténacité	Dureté Mohs	Coefficient de Poisson	Indice de réfraction
Valeur	2,7 (10 ⁻⁶ /K)	150 GPa	0,94 MPa m ^{1/2}	7	0,22-0,28	3,42

Tableau 4 : Propriétés physiques et thermiques du silicium

I.4.2. Oxydation et réduction du silicium

Le silicium est un élément très réducteur présentant une grande affinité avec l'oxygène, en comparaison avec d'autres métaux comme le fer, le nickel ou le cuivre. En effet, il est souvent utilisé comme agent désoxydant dans la métallurgie extractive du fer. Selon le diagramme d'Ellingham [127] (Figure 15), le silicium est réduit uniquement par le carbone (à partir de 1500°C), l'hydrogène atomique, le magnésium, le titane, l'aluminium ou encore le calcium. Par exemple, le raffinage du silicium métallurgique par un laitier d'oxydes de calcium et d'aluminium permet de capturer l'oxygène d'un bain de silicium liquide [128][129]. En microélectronique, des attaques chimiques avec l'utilisation d'acides telle que l'acide fluorhydrique dissolvent l'oxyde natif à la surface des wafers de silicium [130].

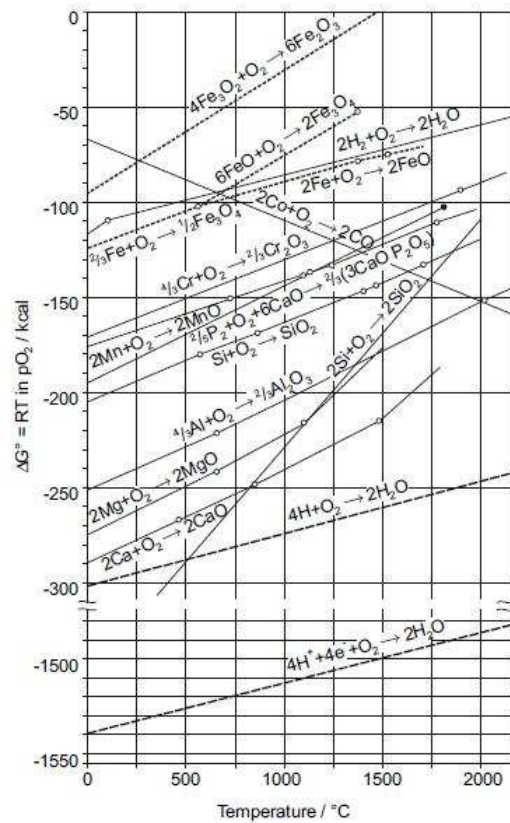


Figure 15 : Diagramme d'Ellingham [20]

a. Oxydation du silicium solide

A l'air ambiant, d'après Green et Kafalas [131], la surface du silicium est recouverte d'un oxyde natif (SiO_2) dont l'épaisseur ($< 3 \text{ nm}$) n'excède pas quelques couches atomiques. Cette couche de type amorphe (état vitreux) [132] arrête la diffusion de l'oxygène vers la surface du silicium métal et empêche une oxydation supplémentaire du silicium. Néanmoins, le processus d'oxydation est activé thermiquement ; ce phénomène est utilisé en microélectronique sous atmosphère oxydante (oxygène ou vapeur d'eau) pour passiver le silicium dans le but d'isoler le silicium et de constituer une barrière de diffusion.

Un modèle cinétique sur l'oxydation à haute température (700 à 1200°C) a été établi par Deal and Grove [133]. Ce modèle propose l'équation suivante pour décrire l'évolution parabolique de l'épaisseur de la couche d'oxyde (X) :

$$X = \frac{A}{2} \cdot \left[\sqrt{1 + \frac{t + \tau_d}{A^2/4B}} - 1 \right] \quad (2)$$

où le terme $\frac{B}{A}$ caractérise la pente initiale de la croissance de couche et la constante B représente la limitation par la diffusion.

Par exemple, après deux heures à 920°C, la couche d'oxyde est de l'ordre de 50 nm en atmosphère sèche (oxygène) et de 80 nm en atmosphère humide (vapeur d'eau).

L'utilisation d'ultravide [134] ou un balayage d'hydrogène à pression atmosphérique (>500°C) [135] avec une faible pression partielle d'oxygène (de l'ordre de 25 ppb) éliminent les oxydes de surface avant le revêtement des wafers de silicium, par volatilisation de l'oxyde ou combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène.

b. Oxydation du silicium liquide

Les études sur l'oxydation du silicium liquide et la diffusion de l'oxygène à l'interface gaz/silicium liquide sont moins nombreuses que celles portant sur le silicium à l'état solide. Elles sont généralement basées :

- sur l'approche de Wagner [136] qui décrit la vitesse de croissance de la couche d'oxyde sur un métal, dans le cas d'une oxydation sèche et d'une couche d'oxyde compacte et adhérente. La prise de masse (Δm), liée à l'oxydation du métal, est considérée comme proportionnelle à la surface réactive (S_r) et à la racine carrée du temps (t).

$$\Delta m \propto S_r \cdot \sqrt{t} \quad (3)$$

- ou sur une approche étendue du modèle de Wagner établie par Ratto [137][138] pour le cas où l'oxydation de métaux (silicium, étain, aluminium) est accompagné de la formation de gaz volatils et réactifs ; par exemple, SiO dans le cas de l'oxydation du silicium.

L'oxydation du silicium liquide est souvent considérée comme un processus en deux étapes avec la formation d'un gaz volatil SiO suivie d'une combustion à l'air qui conduit à la formation de silice solide (SiO₂) [139]. Ce processus se produit à l'interface liquide/gaz où l'oxydation est contrôlée par la diffusion des espèces et, en particulier celle de SiO [140]. La teneur en silicium gazeux ou en SiO₂ gazeux est négligeable à cause de la plus forte pression de vapeur de SiO à la température de fusion du silicium ($1,7 \cdot 10^{-3}$ atm à 1688 K) que celle de Si ($3,79 \cdot 10^{-7}$ atm à 1688 K) et SiO₂ ($3,75 \cdot 10^{-10}$ atm à 1688 K) [137].

En s'appuyant sur les conclusions de Kaiser [141][142], Wagner [136] a établi des lois de cinétique d'oxydation du silicium liquide à la température de fusion en fonction de la pression partielle en oxygène.

A basse pression d'oxygène, la formation d'un composé volatil de type SiO à l'interface gaz/liquide est supposée être proportionnelle à la pression partielle d'oxygène (oxydation active : Figure 17). A partir d'un seuil critique, la silice solide peut être formée à l'interface et donc peut limiter progressivement l'oxydation du silicium (oxydation passive). Le seuil critique a été estimé expérimentalement autour de $2-5 \cdot 10^{-3}$ atm [143] pour la pression partielle d'oxygène à l'interface liquide/gaz. Pendant l'oxydation passive, la consommation de silicium

en atomes par unité d'aire et par unité de temps est définie selon la relation suivante proposée par Wagner :

$$J_{Si} = \frac{2 p_{O_2} D_{O_2}}{\delta_{O_2} RT} \quad (4)$$

où D_{O_2} est le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers la couche limite d'épaisseur δ_{O_2} . R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue et p_{O_2} est la pression partielle en oxygène à l'extérieur de la couche limite.

Ratto [137], Ricci [144] et Castello [145] ont développé des modèles théoriques pour déterminer les phénomènes de transport des espèces à l'interface silicium liquide (ou autre métal avec le même comportement) et gaz environnant en fonction de la pression partielle en oxygène ou de la température, en atmosphère « raréfiée » (régime Knudsen). Le modèle de Ratto permet de déduire les régimes de désorption et d'adsorption de l'oxygène par le silicium liquide en fonction des pressions partielles en oxygène dans la chambre et à l'interface liquide/gaz (Figure 16).

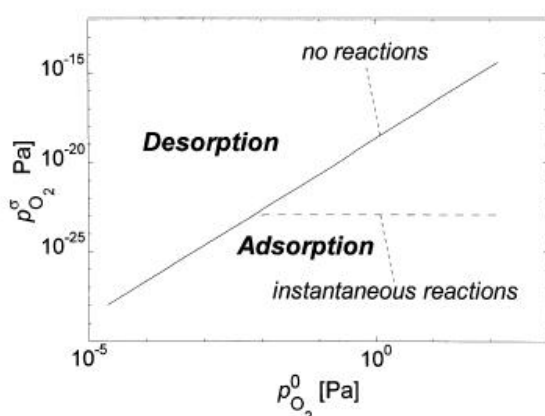


Figure 16 : Régime de désorption/adsorption de l'oxygène en fonction de la pression partielle en oxygène à l'interface liquide/gaz ($p_{O_2}^s$) et de l'atmosphère ($p_{O_2}^0$) [137]

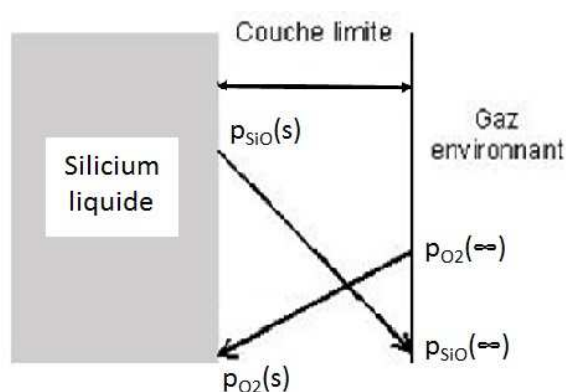


Figure 17 : Schéma de l'oxydation active à l'interface silicium liquide et gaz environnant

Néanmoins, à partir de mesures expérimentales de l'émission d'oxygène sous forme de SiO (de 31 à 71 mg/m².s) en fonction du flux d'oxygène dans le procédé de raffinage du silicium métallurgique par laitier, Naess [146] a mis en évidence une limitation à la théorie de Wagner. En effet, l'agitation du bain de silicium liquide ne permet pas la passivation du silicium liquide car l'interface liquide/gaz est renouvelée en permanence. Naess a également proposé différents mécanismes d'oxydation du silicium liquide : (1) échappement de bulles de gaz SiO contenus dans le bain liquide, (2) oxydation de gouttes projetées hors du bain lors de l'agitation du silicium liquide et (3) oxydation du silicium liquide en contact avec l'oxygène environnant. L'approche étendue de la théorie de Wagner proposée par Ratto [137][138] qui considère une réactivité infinie sans possibilité de passivation et des réactions chimiques instantanées

(régime laminaire : $Re < 100$) ou encore l'application des lois de Hinze et Graham par Naess [143] semblent mieux correspondre, pour les transferts d'espèce, au cas du bain de silicium liquide agité.

A partir de résultats expérimentaux, J. Degoulange [37] a suggéré qu'un balayage par un plasma d'argon permet d'évaporer l'oxygène sous forme SiO dans le silicium liquide à l'interface liquide/gaz, par effet thermique. La cinétique de volatilisation serait limitée par le transport de l'oxygène à la surface du bain de silicium.

I.4.3. Solubilité et diffusion des impuretés dans le silicium

La solubilité de différents éléments dans le silicium en fonction de la température a été étudiée par Trumbore [147]. Le bore, le phosphore et l'arsenic sont les impuretés qui présentent les plus grandes solubilités dans le silicium ($>10^{20}$ atomes/cm³) alors que le fer et le cuivre sont moins solubles ($<10^{18}$ atomes/cm³).

Les solubilités de l'oxygène et du carbone à la température de fusion du silicium (1673 K soit 1414°C) ont été estimées respectivement à 33 (+/- 3) µg/g et 24 (+/- 13) µg/g [36]. Néanmoins, elles varient selon la température du silicium liquide. Narushima [148] a établi la relation suivante pour la solubilité de l'oxygène :

$$\log(C_O/\text{mass}\%) = -\frac{4620}{T} + 0.332(\pm 0.06) \text{ pour } T \text{ compris entre } 1693 \text{ K et } 1823 \text{ K (5)}$$

Lors de la solidification du silicium liquide, les impuretés avec un fort coefficient de ségrégation K telles que le bore ($K=0,8$), l'oxygène (1,35) ou le phosphore (0,35) [37] sont plus difficile à extraire par solidification directionnelle que les impuretés métalliques à bas coefficient de ségrégation comme le fer (8.10^{-6}) ou l'aluminium (2.10^{-3}), le coefficient de ségrégation K étant défini comme le rapport des fractions molaires du soluté dans les phases solide et liquide.

I.5. Les procédés assistés par torche à plasma

Les plasmas thermiques peuvent être générés par un champ électromagnétique, un arc électrique ou une décharge micro-onde. Les applications industrielles ou potentielles sont nombreuses ; par exemple : soudage [149], découpage [150], revêtement par projection plasma [151], par dépôt chimique [152] ou physique [153] en phase vapeur assisté par plasma thermique, sphéroïdisation et densification de poudre [154], production de poudres par atomisation plasma [155], production de poudres fines [156], synthèse de matériaux [157], purification de métaux [158], métallurgie extractive [159], synthèse de gaz pour l'industrie chimique [160][161] ou pour l'énergie [162], réduction de volume des déchets [163], vitrification de déchets toxiques [164] ou encore simulation de rentrées atmosphériques [165]. Les principales caractéristiques d'un plasma thermique sont :

- Une densité de puissance élevée (10^6 à 10^7 J/m³) [166] et des transferts thermiques et de matières accélérées :
 - Les vitesses de chauffage atteignent 10^8 K/s pour les phases gazeuses et 10^4 K/s pour les phases solides,
 - Les temps de réaction sont rapides : de 10^{-8} à 10^{-6} secondes en phase gazeuse et de 10^{-2} à quelques secondes en phase hétérogène [167],
- Une forte vitesse de trempe des produits : jusqu'à 10^6 - 10^8 K/s, [166]
- Le contrôle de l'atmosphère de réaction avec un large choix de gaz plasmagènes : réducteur, oxydant, inerte ou nitrurant,
- Une faible inertie thermique,
- Un dispositif peu encombrant,
- Une technologie basée sur l'énergie électrique comme source primaire.

I.5.1. Les générateurs à plasma thermique

Les torches à plasma sont généralement classées en quatre grandes familles [168][169]:

- (1) La torche à plasma inductive ou « RF » pour radiofréquence (Figure 18) : le plasma est généré par l'application d'un champ magnétique sur un gaz s'écoulant à l'intérieur d'une bobine inductive. Selon l'application et la puissance de la torche inductive, les fréquences utilisées varient habituellement entre 0,2 et 4 MHz, pour le traitement de poudre (sphéroïdisation, production de nanoparticules) et entre 27 et 63 MHz pour les analyses chimiques de type ICP (Inductively coupled plasma).

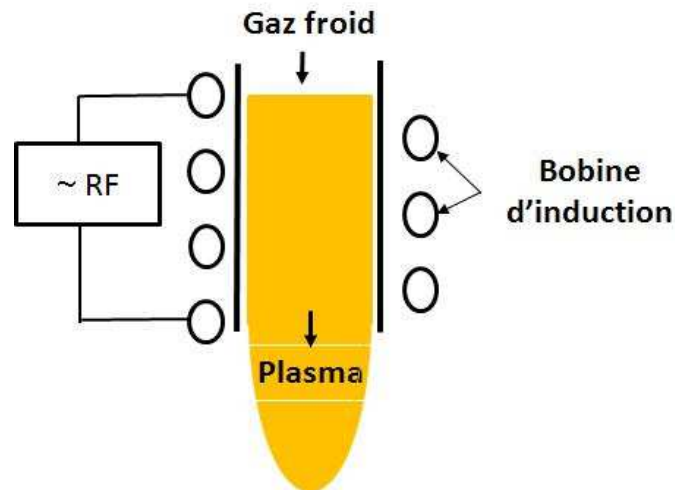
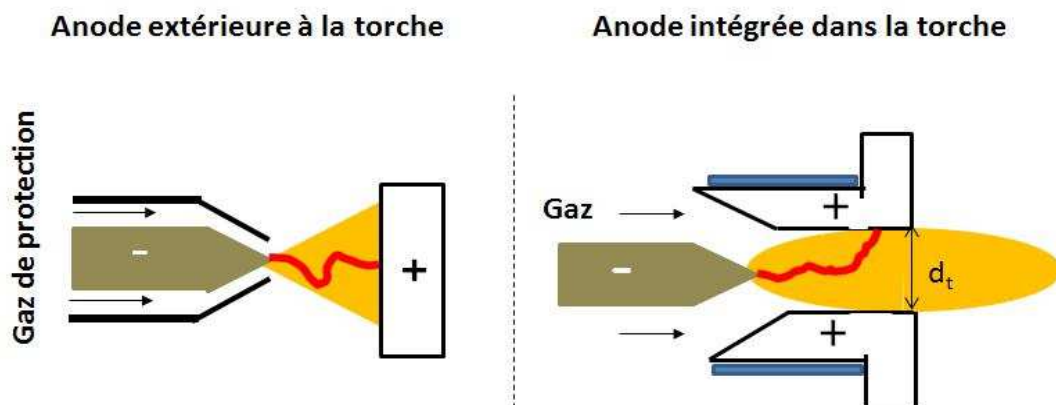


Figure 18 : Principe d'une torche à plasma inductive

- (2) Les torches à plasma à arc transféré (Figure 19) : l'arc électrique est généré entre une cathode en matériau réfractaire (tungstène, hafnium ou graphite) et une pièce métallique extérieure. Les principales applications de ce type de générateur sont le soudage, le découpage de tôles et le rechargement de pièces pour les torches de petite puissance (<100 kW) et la refusion-purification de métaux ou la métallurgie extractive pour les torches de grande puissance (>500 kW).



- : cathode / + : anode

en rouge : arc / en jaune : jet de plasma / en bleu : eau de refroidissement

Figure 19 : Torche à plasma à arc transféré (à gauche) et à arc soufflé à cathode chaude (à droite)

- (3) Les torches à arc soufflé ou arc non-transféré à cathode chaude dont le principe est illustré sur la Figure 19. Un arc électrique est établi entre deux électrodes concentriques (une cathode thermoïonique et une anode tubulaire en cuivre) et le gaz plasmagène est injecté entre les deux électrodes. La principale application de ce type de torche est la projection plasma, qui permet de réaliser des revêtements de métaux ou de céramiques : barrières thermiques pour les turbines aéronautiques et terrestres ou dépôts anti-usure et anticorrosion, par exemple.

- (4) Les torches à arc non-transféré à cathode froide (Figure 20), sont constituées de deux électrodes tubulaires refroidies, généralement en cuivre. Les mécanismes d'émission des électrons à partir de la cathode sont de type émission de champ et émission thermoïonique. L'arc est généralement stabilisé à l'aide d'un champ magnétique qui assure aussi la rotation de l'arc. Les principales applications industrielles sont la destruction de déchets (inertage et vitrification de l'amiante ou des cendres volantes), la gazéification de la biomasse ou encore la simulation des rentrées atmosphériques. Cette technologie a été également utilisée pour la synthèse d'acétylène à partir de méthane [170] ou encore pour le réchauffage de l'air dans les hauts fourneaux [171].

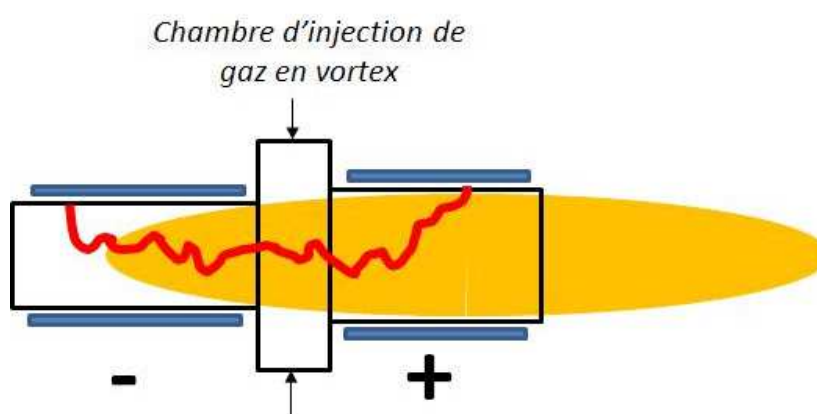


Figure 20 : Torche à plasma à arc soufflé (cathode froide tubulaire)

Les caractéristiques des différentes torches à plasma sont résumées sur le tableau ci-dessous.

	Inductif	Arc non-transféré	
		Cathode chaude	Cathode froide
Puissance	< 1 MW	< 200 kW	< 10 MW
Courant / Tension	-	< 1000 A / < 100 V	< 800 A / < 7000 V
Rendement thermique	40 – 60%	45 – 65%	70 – 90 %
Enthalpie	< 10 MJ/kg	10 – 20 MJ/kg	2 – 8 MJ/kg
Température	< 10 000 K	< 15 000 K	< 8000 K
Vitesse	< 100 m/s	500 – 2000 m/s	200 – 500 m/s
Gaz	Tout type de gaz	Gaz non-oxydant	Tout type de gaz

Tableau 5 : Comparaison des technologies de torche inductive et des torches à arc non-transféré

I.5.2. Applications de torche à plasma d'arc

Depuis les années soixante, la littérature sur les procédés à plasma d'arc et leurs applications est très riche. Ce paragraphe ne vise pas à en donner un aperçu exhaustif mais

se propose de montrer quelques exemples de travaux afin de situer le contexte de ces travaux de thèse et d'expliquer l'intérêt que les plasmas thermiques ont suscité pour le traitement des déchets, la production de métaux et celle de silicium.

a. Gestion et recyclage de déchets

Le plasma thermique a été utilisé pour la destruction ou la revalorisation de déchets de natures très différentes [172], en particulier à cause de sa densité énergétique élevée qui permet le chauffage rapide des matériaux y compris des matériaux réfractaires. Les principaux travaux portent sur :

- *La vitrification de déchets toxiques* : amiante [173], déchets faiblement radioactifs [174] ou déchets pétroliers [175], boues organiques [176] et, cendres volantes [177] [178],
- *La décontamination d'effluents industriels* : par exemple, les rejets industriels fluorés et chlorés [179][180][181] ou encore des solutions acides [182],
- *La réduction de volume de déchets* : militaires [163] ou médicaux [183][184],
- *La gazéification de matières organiques* : ordures ménagères [185][186][187] ou biomasse (y compris de la sciure de bois) [188][189],
- *Le recyclage de déchets métalliques* [190] par refusion et gazéification de la partie organique (arc transféré) : copeaux de titane [191], déchets électroniques [192][193], déchets de la métallurgie du zinc [194] [195] ou de l'aluminium [196], récupération du platine [197].

Au regard de la littérature scientifique, à l'exception de la refusion des copeaux d'usinage de titane, le recyclage d'une sciure métallique par un procédé assisté par un plasma d'arc soufflé est une démarche innovante.

b. Purification de métaux et métallurgie extractive

Le plasma thermique a également depuis longtemps suscité un intérêt dans le domaines de la métallurgie extractive de minerais et de la purification des métaux [198][199] [200]. Les hautes températures des plasmas thermiques en atmosphère inerte ou réductrice sont des atouts pour simplifier les cycles de productions des procédés métallurgiques. La génération d'hydrogène atomique par plasma peut être une alternative intéressante à la carboréduction en four à arc, en particulier pour l'extraction du fer [127][201].

Les principaux exemples d'applications en métallurgie extractive pour la réduction de minerais et la production de métal à l'aide de plasma d'hydrogène ou de méthane sont :

- le fer : Kassabji [159], projet ULCOS [202][203]
- les ferroalliages : ferrochrome [204][206] (installations jusqu'à 65 MW), les ferronickels [207] (installations jusqu'à 80 MW) par plasma à arc transféré,

- la réduction des oxydes de métaux non-ferreux [208] : par exemple, aluminium [209][210], titane [211], magnésium [213],
- la décomposition d'halogénures de métaux non ferreux [214] : par exemple, uranium [215], titane [216].

Les plasmas thermiques ont également été utilisés pour extraire les impuretés des métaux « nobles » par fusion de zone comme le silicium [59], le hafnium [217], le niobium [218], le nickel [204] ou encore le tantale [219]. Le principe est basé sur la ségrégation préférentielle des impuretés, métalliques ou non [220], vers la zone fondue, à pression atmosphérique sous atmosphère d'argon-hydrogène [221] ou sous vide [222], grâce à l'interaction d'un arc électrique ou d'un plasma inductif avec le métal fondu.

c. Production et purification du silicium

Il existe plusieurs travaux de recherche publiés dans la littérature ou encore des brevets sur la production ou la purification du silicium par plasma thermique, notamment pour des applications photovoltaïques.

i. Métallurgie extractive du silicium

Ces travaux ont porté sur la métallurgie extractive assistée par des torches à plasma à partir de silice comme matière première et de carbone comme agent réducteur. Ainsi, financé par SINTEF (Norvège), Bakken et al. [223] ont développé un procédé de carboréduction du quartz à l'aide d'un plasma d'arc transféré. La société DOW CORNING [224] a proposé d'injecter un mélange de silice et de carbure de silicium dans un four plasma à arc soufflé : la silice est évaporée sous forme de SiO volatile qui réagit avec une masse poreuse en carbone. D'autres études ont porté sur la réduction de poudre de silice par des plasmas Argon-Méthane à partir de poudres commercialisées sous le nom de monoxyde de silicium (Bibikov, [225]) ou de poudres de silice (Mexmain, 1983 [226]).

La réduction de la silice par l'hydrogène atomique dans un milieu plasma, sans l'ajout de carbone, a été étudiée à partir de procédés assistés soit par une torche à plasma d'arc (Szymanski [227], Watanabe [228], Wenhui [229]) soit par plasma inductif (Huczko [230], Jurewicz [231] ou plus récemment Colombo [232]).

Dans l'article de Huczko et Meubeus [230], d'autres travaux comparables sont cités sans que les résultats ne soient présentés : réduction partielle de la silice dans un four à plasma rotatif (250 kW) [233], réduction partielle par l'hydrogène à l'aide d'une torche à plasma d'arc (10-30 kW) [227] [234] ou d'une torche inductive [231].

Le Tableau 6 résume succinctement les résultats publiés :

Auteurs/Année	Principe/Conditions	Résultats
Mexmain (1983) [226]	Injection de poudre SiO_2 dans un jet de plasma de CH_4 ou Ar-H_2 avec une anode en carbone ou utilisation d'un mélange fritté SiO_2/C ,	Conversion de SiO_2 en Si : 55%, collecté sous forme de fines particules ($<0,1 \mu\text{m}$)
Huczko (1988) [230]	Injection d'une poudre de SiO_2 ($<10 \mu\text{m}$) dans une torche RF et récupération dans les zones froides	Mélange de Si métallique et SiO_x
Bakken (1990)	Carboréduction de quartz dans un four à plasma d'arc transféré	9,3 kWh/kg de silicium produit, rendement matière ~ 97%
Dow Corning	Injection d'un mélange de SiO_2/SiC dans un plasma à arc soufflé. Evaporation de SiO_2 sous forme de SiO qui réagit avec une masse poreuse en carbone.	Pureté ~ 93%, rendement matière ~ 95%, 57 kWh/kg de Si,
Watanabe (1999) [228]	Séparation et réduction d'un mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ par un plasma Ar-H_2 (4 kW)	Si pur à 98-99% sous forme vapeur
Ma (2004) [229]	Réduction de SiO_2 pure par un plasma Ar-H_2 (1,25 kW)	Conversion de SiO_2 en Si ~ 17%
Bibikov (2010) [225]	Réduction d'une poudre de SiO par un plasma Ar-CH_4	Temps de séjour nécessaire ~ 4-5 ms à ~ 2240-2350 K

Tableau 6 : Résumé des résultats des essais de réduction de silice par plasma présentés dans la littérature

Par ailleurs, la production de silicium de grade solaire par décomposition de silanes (SiCl_4 par exemple) à l'aide d'un plasma d'arc a également été étudié par Coudert [235], par la société Westinghouse [236] ou plus récemment par Shinoda [237].

ii. Production de silicium solaire

Evoqué dans le paragraphe dans la partie I.2.2, des procédés de purification assistés par plasma thermique ont été développés pour extraire les impuretés du silicium métallurgique, en particulier le bore, à partir de silicium fondu. Les teneurs en aluminium, en calcium et en carbone sont également abaissées. Un programme de recherche (PHOTOSIL) mené par l'Institut National de l'Energie Solaire (INES) et la société FERROPEM a conduit à la mise au point d'un pilote à Chambéry pour des lots de 120 kg de silicium [238], où la purification est assistée par une torche à plasma inductive couplée à un brassage électromagnétique du bain liquide [37].

Par ailleurs, Jurewicz [239] puis Benmansour [240] ont montré la faisabilité de purifier une poudre de silicium de qualité métallurgique par un traitement dans un plasma inductif, grâce à l'évaporation des impuretés superficielles. Le lavage acide des poudres de silicium est plus efficace lorsqu'il est précédé du traitement plasma [239].

Les revêtements par projection plasma de silicium cristallin [241][242][243], ou par CVD assisté par plasma thermique [244], ou encore la production de nanopoudres de silicium [245][246] ont fait l'objet de plusieurs études pour l'élaboration de cellules photovoltaïques.

En résumé, le plasma thermique a été déjà largement étudié pour la métallurgie du silicium et notamment l'extraction du bore pour la production de silicium de qualité solaire. Bien que des procédés de métallurgie extractive du silicium à partir de silice assistés par plasma se soient révélés efficaces, les essais sont restés à l'échelle du laboratoire, les puretés obtenues étant médiocres (<99%) et la consommation énergétique n'étant pas nettement améliorée (>10 kWh/kg) par rapport à celle des fours à arc (10-12 kWh/kg).

I.5.3. Interactions plasma-particules dans un jet de plasma d'arc et influence des paramètres opératoires

Ce paragraphe s'intéresse au fonctionnement d'une torche à plasma à cathode chaude de type projection thermique (puissance électrique < 40 kW). Ce type de torche est à la base du procédé que nous avons développé pour purifier des sciures de silicium.

Le Tableau 7 résume les principaux paramètres de la torche influençant le procédé. Nous décrivons brièvement dans les paragraphes suivants l'influence des conditions opératoires sur l'écoulement plasma et le traitement des particules qui y sont injectées.

	Zone 1 : Formation du jet de plasma	Zone 2 : Injection des particules	Zone 3 : Traitement des particules dans l'écoulement plasma
Paramètres opératoires	Géométrie des électrodes, courant d'arc, composition et débit massique du gaz, type d'injection	Granulométrie et morphologie de la poudre, position et géométrie de l'injecteur, débit du gaz porteur	Nature du gaz environnant, pression
Influence	Fluctuations de l'arc, rendement thermique de la torche, enthalpie massique, champs de température, de vitesse et de composition du jet.	Trajectoires des particules, distributions de vitesse et température, état de fusion, taille, chimie de surface des particules.	

Tableau 7 : Influence des paramètres opératoires sur l'écoulement plasma et sur le traitement des particules

a. Ecoulement plasma

En sortie de la tuyère, le jet de plasma en extinction atteint des températures de l'ordre de 10 000 K et des vitesses jusqu'à 2000 m/s. Dans les zones les plus chaudes (cœur du jet), l'écoulement plasma est un fluide visqueux (Figure 22), peu dense (Figure 23) et fortement enthalpique (Figure 24). Il présente également des gradients, radiaux et axiaux, de température (jusqu'à 4000 K/mm sur l'axe du jet et 6000 K/mm radialement) et de vitesse (jusqu'à 300 m/s/mm sur l'axe et 700 m/s/mm radialement) très importants (Figure 21).

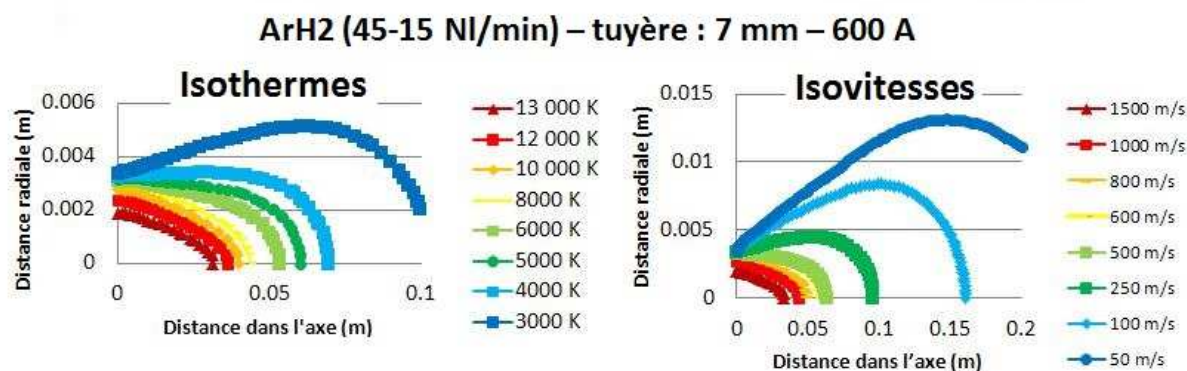


Figure 21 : Isothermes et isovitesses d'un jet de plasma d'arc soufflé argon-hydrogène (Ar=45 L/min, H₂=15 L/min, Tuyère de 7 mm, 600 A) s'écoulant dans l'air à la pression atmosphérique (résultats issus de l'étude numérique présentée au Chapitre III)

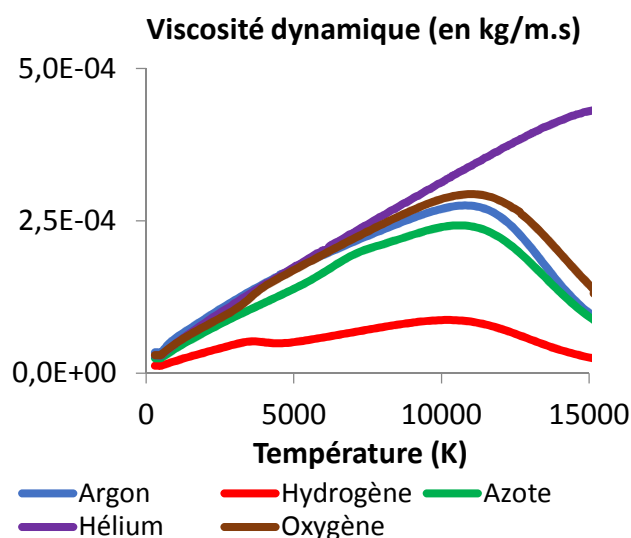


Figure 22 : Variation avec la température de la viscosité dynamique des gaz purs [247]

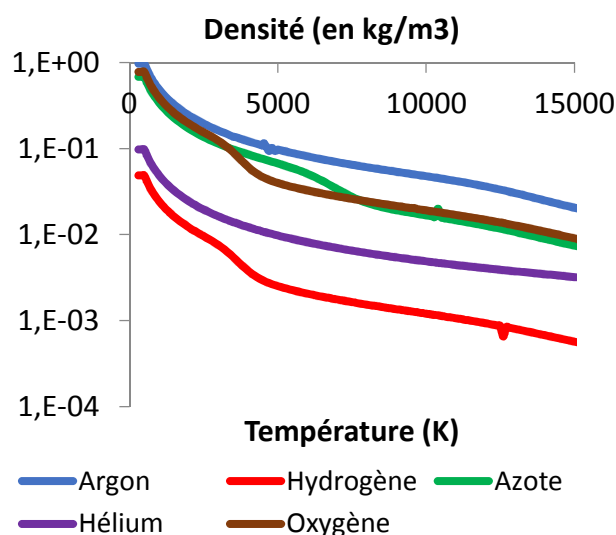


Figure 23 : Variation avec la température de la densité des gaz purs [247]

Lorsqu'il s'écoule dans l'air ambiant au repos, le jet de plasma se refroidit et ralentit à cause du développement de la turbulence et de l'entraînement de l'air ambiant (Figure 25) [248]. Ces mécanismes dépendent des différences de vitesse, de viscosité et de densité entre le jet de plasma et le gaz environnant et aussi des fluctuations de l'arc qui s'accompagnent de fluctuations d'enthalpie, et donc de température, de vitesse, et de dimension du jet de plasma [249]. La dissociation des molécules d'oxygène de l'air entraîné consomme de l'énergie et refroidit le jet. La proportion du gaz plasmagène dans le jet de plasma décroît très rapidement en s'éloignant de la sortie de tuyère. A 30 mm de la sortie de tuyère, le gaz plasma ne représente plus que 30% du volume du jet pour un plasma d'argon-hydrogène (29 kW, Ar=75 NI/min, H₂=15 NI/min) [210] s'écoulant dans l'air à la pression atmosphérique.

Les fluctuations du pied d'arc sur l'anode sont essentiellement contrôlées par l'épaisseur de la couche limite froide [167][250] qui se développe sur la paroi anodique et des effets de compressibilité du gaz froid en amont de la cavité cathodique [251]. Elles induisent des fluctuations de la tension d'arc de l'ordre de plusieurs kHz et sont d'autant plus importantes que la teneur du mélange de gaz plasmagènes en gaz diatomiques (N₂, H₂) est importante. Ces fluctuations de la tension se traduisent par une variation de l'enthalpie du jet de plasma et, donc, de sa vitesse et dans une moindre mesure de sa température.

La nature du gaz dans lequel s'écoule le jet de plasma affecte les dimensions du jet. Ainsi, il sera plus long et moins constricté dans une atmosphère d'argon comparé à une atmosphère d'air [154], du fait d'une plus grande viscosité de l'argon et de l'absence de dioxygène dont la dissociation consomme de l'énergie. La pression de l'atmosphère entourant le jet de plasma a également une influence significative. Par exemple, à basse pression, en

particulier pour des pressions inférieures à 0,2 atm, le jet s'allonge et sa vitesse augmente [252][253], le jet étant moins dense et moins perturbé par le gaz périphérique.

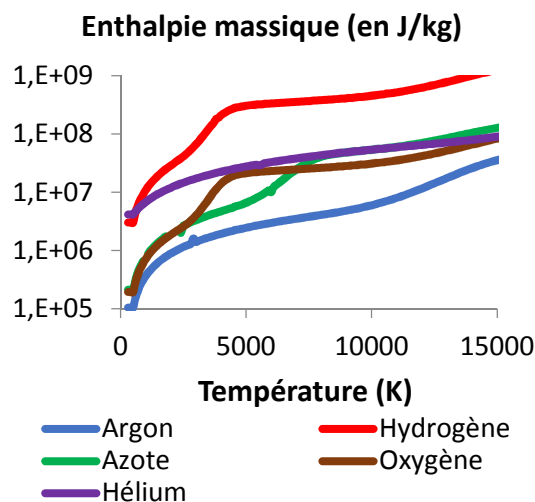


Figure 24 : Variation avec la température de l'enthalpie des gaz purs [247]

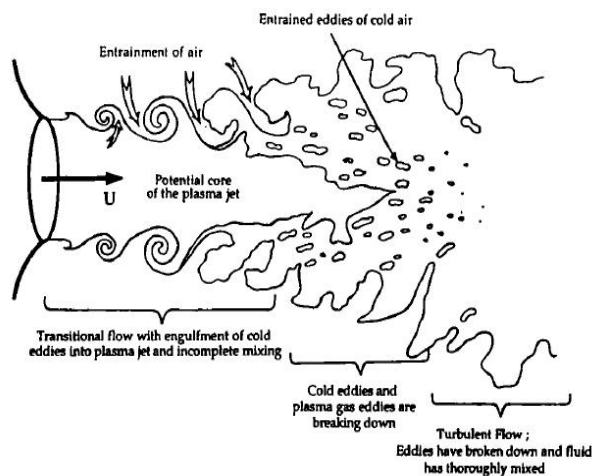


Figure 25 : Développement de la turbulence et pompage de l'air ambiant [248]

b. Injection et traitement des particules en vol dans un jet de plasma

Le traitement des particules dépend des transferts de quantités de mouvement, de chaleur et de masse entre le plasma et les particules. Ces transferts ont été largement étudiés dans la littérature pour les conditions de projection par plasma.

Le jet de plasma présente de forts gradients de température, de vitesse et de propriétés, radialement mais aussi axialement. Le traitement thermocinétique des particules dans un tel système est donc complexe à maîtriser et dépend en particulier des trajectoires des particules dans le jet de plasma, de leur temps de séjour dans les zones chaudes et du flux thermique auquel elles sont soumises.

Injection de la poudre :

Elle détermine les trajectoires des particules et donc les champs de température et de vitesse du plasma traversés par celles-ci. Pour maximiser le flux de chaleur transféré aux particules, celles-ci doivent être injectées dans les zones les plus chaudes du plasma. Pour ce faire, elles doivent avoir une quantité de mouvement supérieure à celle du jet pour vaincre la résistance qu'exerce l'écoulement plasma visqueux. Si la vitesse des particules est insuffisante, les particules ne pénètrent pas dans le jet et si leur vitesse est trop importante, elles le traversent et ne se séjournent que très peu de temps dans les zones chaudes. A partir de la luminosité émise par les particules, M.Vardelle [254] a montré qu'une déviation angulaire

de 4° par rapport à l'axe de la torche correspondait au traitement optimal pour des particules d'alumine de 25 à 45 μm de diamètre.

En général, en projection thermique, la taille des particules est comprise entre 20 et 100 μm . Leur vitesse d'injection doit être d'autant plus importante que leur taille est petite ce qui revient en général à augmenter le débit du gaz porteur, pour un injecteur de diamètre fixé. Lorsque leur diamètre est inférieur à 5 μm , les particules sont généralement injectées à l'aide d'un liquide porteur (eau ou solvant organique) comme dans la technique, récemment développée, de projection plasma de suspensions [255]. Le liquide dont la masse volumique est environ mille fois supérieure à celle d'un gaz permet de donner aux fines particules la quantité de mouvement nécessaire pour leur pénétration dans le jet de plasma avec des débits raisonnables, c'est à dire qui ne perturbent pas trop le jet de plasma.

Traitement en vol :

La quantité de mouvement du jet et sa viscosité régissent la pénétration des particules ; la viscosité contrôle aussi en grande part l'entraînement des particules dans le jet de plasma en favorisant les transferts de quantité de mouvement plasma-particules. Le temps de séjour des particules dans le jet de plasma est conditionné par leur vitesse qui dépend notamment du débit de gaz plasmagène et de sa nature, et du courant d'arc. Ainsi, l'augmentation du débit d'argon accroît la vitesse des particules, et donc diminue le temps de séjour alors que l'augmentation du débit d'hydrogène influence peu la vitesse des particules et leur temps de séjour [254].

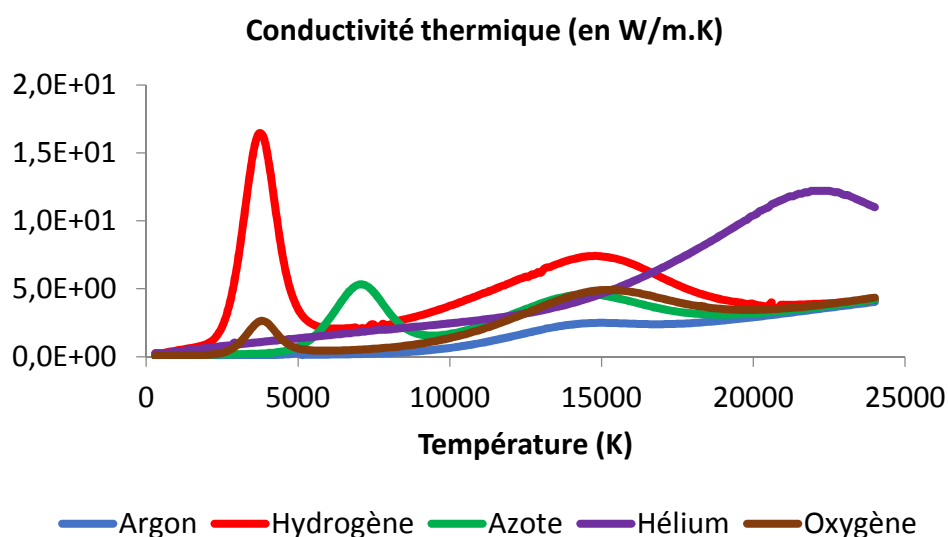


Figure 26 : Variation de la conductivité thermique des gaz purs en fonction de la température [247]

La nature des gaz plasmagènes influence le traitement des particules via leur conductivité thermique. Par exemple, l'hydrogène, l'azote ou même l'hélium présentent une conductivité thermique supérieure à celle de l'argon. Ils sont utilisés pour favoriser le transfert thermique aux particules (Figure 26), bien qu'ils puissent également augmenter les gradients de température internes aux particules [154] lorsque celles-ci ont une faible conductivité thermique (particules d'oxyde par exemple).

A cause des fluctuations de la tension d'arc, l'injection et donc le traitement des particules, en particulier pour les plus fines, dépend de l'instant où elles sont injectées dans le jet de plasma, la période des fluctuations du pied d'arc anodique et le temps de séjour des particules dans le jet de plasma étant du même ordre de grandeur (de l'ordre de 100 μ s-1 ms).

Le pompage de l'air ambiant entraîne la présence d'oxygène dans le jet de plasma. Pour des particules métalliques portées à hautes températures, l'interaction avec l'oxygène peut conduire à une oxydation non négligeable, parfois même jusqu'au cœur de la particule à cause des mouvements convectifs qui se développent dans les particules liquides comme cela a été observé pour des particules de fer [256]. L'utilisation de chambre sous atmosphère contrôlée ou sous vide [257], l'utilisation de prolongateur de tuyère [258][259] ou le gainage gazeux du jet de plasma sont en général préconisés pour éviter les phénomènes d'oxydation.

Par ailleurs, les propriétés physiques et thermiques du matériau injecté jouent un rôle prépondérant dans son traitement en vol dans le jet de plasma. Sa densité, sa chaleur spécifique, sa conductivité thermique et les températures et enthalpies de fusion et de vaporisation, et son émissivité conditionnent son traitement thermique. Sa densité influence également son accélération. Enfin, la morphologie des particules et leur taille affecte également leur traitement : par exemple, les particules poreuses ou agglomérées présentent des gradients thermiques internes en général plus importants que les particules denses, lorsqu'elles sont soumises aux mêmes flux thermiques.

c. Interactions plasma-particules

Dans la littérature [260][261][262], les principales forces considérées pour les transferts de quantité de mouvement entre un jet de plasma et une particule supposées sphérique sont principalement :

- La force de traînée, ou force d'entraînement visqueux,
- La force de gravité,
- La force de thermophorèse qui s'exerce sur les corps en suspension dans un fluide où il existe un gradient spatial de température ; elle est, orientée dans la direction des zones de température les plus froides [263],

- La force de Basset qui représente l'état transitoire du gaz entourant la particule liée à l'accélération relative de la particule par rapport au gaz,
- La force de masse ajoutée qui correspond à l'accélération du fluide environnant lié à l'accélération de la particule,
- Les forces de portance,
- Les forces électromagnétiques,
- La dispersion des particules par les fluctuations turbulentes de l'écoulement.

Dans les conditions de la projection plasma, les forces de thermophorèse, de Basset (pour des particules $< 100 \mu\text{m}$ et des vitesses $> 1 \text{ m/s}$ [264]), de masse, de portance et électromagnétique sont considérées comme négligeables devant la force de traînée. La force de gravité est en général prise en compte car elle intervient dans la zone d'injection où la vitesse de la particule est plus faible que la vitesse du fluide. La dispersion turbulente est prise en compte pour les particules légères (diamètre $< 10 \mu\text{m}$ et faible densité) [264].

Le chauffage des particules est essentiellement contrôlé par le flux de chaleur conducto-convectif dans la couche limite thermique qui se développe à leur surface. Dans une moindre mesure, l'absorption et l'émission de rayonnement et le bombardement électronique (contribution faible si la température est inférieure à $10\,000 \text{ K}$ [265]) affectent aussi les transferts de chaleur. La conduction thermique dans les particules intervient lorsque le rapport de la conductivité du gaz à celle de la particule (nombre de Biot) est supérieur à 0,02. Elle entraîne l'apparition de gradients de température au sein de la particule et accélère l'évaporation en surface lorsque les flux thermiques sont très élevés (présence d'hydrogène dans le gaz plasmagène) [266]. La forme et la porosité affectent également, de manière non négligeable, les transferts de chaleur.

Certains phénomènes modifient les transferts thermiques et de quantité de mouvement aux particules. Ce sont essentiellement les gradients thermiques élevés dans la couche limite, le nuage de vapeur qui entourent les particules et l'effet de raréfaction. Ainsi, le nuage de vapeur, qui se forme lors de l'évaporation superficielle de la particule, diminue le flux thermique reçu par les particules, en absorbant une partie de celui-ci. Il modifie également les propriétés de transport et thermodynamiques dans la couche limite [247] puis dans l'écoulement. L'effet de raréfaction, quantifié par le nombre de Knudsen qui représente le rapport entre le libre parcours moyen des molécules dans le gaz et la taille des particules traitées, peut aussi limiter les transferts plasma-particules lorsque leur diamètre est inférieur à $20 \mu\text{m}$ [267] et dans les zones les plus chaudes du jet de plasma ($> 10\,000 \text{ K}$) où le libre parcours moyen est supérieur à environ $7 \mu\text{m}$ [268][269].

I.6. Conclusions sur l'étude bibliographique

L'énergie photovoltaïque est une technologie d'avenir pour la production d'électricité, bien qu'elle ne soit pas d'une part, adaptée à la structure des réseaux électriques actuels et d'autre part, encore suffisamment compétitive. En effet, son caractère intermittent, les difficultés de stockage de l'électricité et le coût actuel du kWh produit par les cellules solaires sont des freins pour son développement à plus grande échelle.

Elle est encore essentiellement basée sur la technologie du silicium. Aussi, les efforts pour diminuer les coûts de production ont porté notamment sur le cycle de production du silicium. En effet, initialement adaptée à l'industrie de la microélectronique, la production du silicium de grade solaire (6N soit 99,9999%) consomme de grandes quantités d'énergie (30 000 MJ/kWc soit 8300 kWh/kWc par panneau [42]), notamment lors de la phase de purification chimique, et génère des déchets de silicium actuellement non revalorisés, en particulier lors de la production de wafer (>100 kT en 2010). En moyenne 40% du silicium solaire est perdu lors du sciage des lingots cristallisés pour fabriquer les wafers (base de la cellule solaire). Il se présente sous la forme d'une sciure contaminée principalement par les abrasifs et par l'oxydation superficielle du silicium.

La littérature scientifique montre un regain d'intérêt pour le recyclage des sciures de silicium pour la production de silicium solaire. Cependant, malgré quelques résultats intéressants grâce à la combinaison de plusieurs techniques de purification, aucun procédé n'a été installé à l'échelle industrielle jusqu'à ce jour. L'émergence de la découpe « diamant » permet d'envisager un recyclage plus aisé de la sciure en raison de l'absence des particules abrasives de carbure de silicium, difficiles à séparer du silicium cristallin.

Le silicium est un matériau réducteur présentant une forte affinité avec l'oxygène. Son oxyde (SiO_2) peut être réduit à haute température par des éléments comme le carbone ou l'aluminium. Toutefois, à l'air ambiant, une couche passivante de silice de quelques nanomètres protège le silicium de l'oxydation, à l'état solide. A l'état liquide, la convection empêche la formation d'une couche protectrice, ce qui entraîne des émissions de gaz volatils (SiO) à haute température.

Le plasma thermique se positionne comme un outil intéressant pour le recyclage de déchets pulvérulents de silicium oxydé grâce à sa forte densité énergétique, des cinétiques de transfert de masse et de chaleur aux particules élevées et la possibilité de contrôler l'atmosphère de réaction. Bien qu'il y ait eu une étude sur le recyclage des déchets issus de découpe « slurry » [96] à l'aide d'un plasma inductif, le recyclage de sciures de silicium issues de la découpe « diamant » par plasma thermique apparaît, d'après la littérature, comme une voie innovante. Elle a par ailleurs été déjà étudiée pour la métallurgie du silicium (extraction et

purification) et pour la purification/refusion de métaux, y compris de déchets métalliques comme par exemple, les copeaux d'usinage de titane.

Chapitre II. Etudes préliminaires et stratégie de l'étude

L'objectif de nos travaux est de développer un procédé plasma pour la purification de déchets de silicium partiellement oxydés, comme les sciures de silicium issues des découpes de wafer. Avant d'aborder le procédé, deux études préliminaires ont été menées :

- la caractérisation de déchets de silicium oxydé, en particulier les sciures de découpe de wafers, à l'aide d'analyses physico-chimiques,
- des calculs de la composition à l'équilibre thermodynamique de mélanges hétérogènes gaz-silicium pour déterminer la gamme de température et l'atmosphère de réaction les plus propices à la purification de ces déchets. Ces calculs s'appuient pour les données d'entrée de la phase solide sur les résultats des analyses chimiques.

II.1. Caractérisation physico-chimique de déchets de silicium

Une fois séchée, la sciure se présente généralement sous forme d'une poudre noire (découpe diamant) ou brune (découpe slurry) très agglomérée, la taille des agglomérats pouvant atteindre le centimètre. La faible coulabilité de la poudre et les difficultés de distribution qui en résultent sont liées à la finesse des particules qui favorise leur agglomération. En effet, pour des particules fines, les interactions électrostatiques de type Van der Waals ne sont plus négligeables devant la gravité, ce qui explique en grande part le phénomène d'agrégation des grains.

Une série d'analyses physico-chimiques a été réalisée pour déterminer (1) la taille des particules et leur surface spécifique, (2) leur composition chimique, (3) la cristallinité et les liaisons chimiques à cœur et en l'extrême surface et (4) la morphologie des particules.

Nom de la sciure	Etat	Type
I1-0	Poudre	Découpe diamant
I2-0	Poudre	Découpe diamant
MB1-0	Boue	Découpe diamant
SiP3-0	Caillou	Découpe diamant
RH3-0	Poudre	Découpe slurry
FE1-0	Poudre	Concassage

Tableau 8 : Les déchets de silicium utilisés dans cette étude

Les caractérisations ont été réalisées avec les équipements du Centre Européen de la Céramique à Limoges, à l'exception des analyses chimiques pour déterminer les teneurs en oxygène, en impuretés métalliques et en éléments dopants. Ces dernières ont été réalisées au Service Centrale d'Analyses du CNRS. Les origines des déchets de silicium utilisés dans

cette étude sont listées dans le Tableau 8. Les techniques de caractérisation utilisées sont brièvement décrites en Annexe 1.



Figure 27 : Sciure de silicium issue de la découpe diamant avant séchage



Figure 28 : Sciure de silicium (I1-0) après séchage



Figure 29 : Sciure de silicium compactée (SiP3-0)



Figure 30 : Sciure de silicium issue de la découpe slurry en vrac (RH3-0)



Figure 31 : Poudre de concassage en vrac (FE1-0)

A l'issue du sciage des wafers, la sciure est mélangée avec le liquide de refroidissement de la scie (eau pour la découpe diamant et glycol pour la découpe slurry) et forme une boue. Ces déchets ont donc été séchés à l'étuve ($<100^{\circ}\text{C}$) avant analyse. La poudre de concassage « FE1-0 » ne provient pas de découpe de wafer, mais est issue du broyage des lingots de silicium et constitue un déchet important des fabricants de silicium métallurgique.

II.1.1. Taille des particules, surface spécifique et densité

→ **Granulométrie** : Illustrées par la Figure 32 et la Figure 33, les mesures de tailles de particules par granulométrie laser montrent que la sciure de silicium est composée de trois populations de particules, lorsque les particules ont été dispersées au préalable par des ondes ultrasonores :

- des particules dont la taille est inférieure à $10\text{ }\mu\text{m}$ (en moyenne : 2 à $5\text{ }\mu\text{m}$),

- des agrégats ou amas de particules élémentaires dont la taille varie de quelques μm à une vingtaine de μm . Elles sont désagrégées avec l'utilisation des ultrasons.
- des agglomérats dont la taille est supérieure à 20 μm et peut atteindre 200 μm , d'après les mesures granulométriques (mesures sans ultrasons). En réalité, les mesures ayant été réalisées « en voie humide », les plus gros agglomérats sont cassés lors de leur mise en solution alors qu'ils atteignent plusieurs millimètres à l'œil nu.

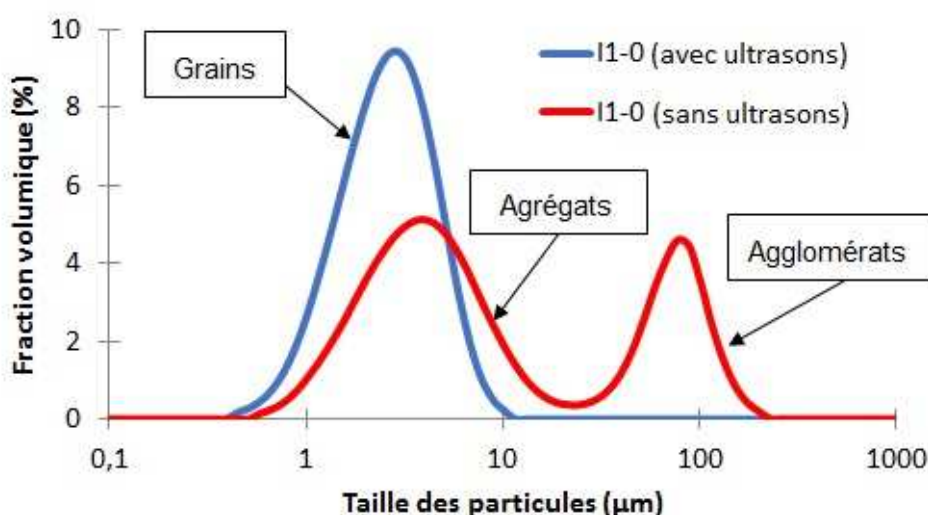


Figure 32 : Taille des particules de la sciure I1-0 avant et après ultrasons

Une fois que les particules ont été dispersées par ultrasons (Figure 33), la taille des particules des sciures (I1-0, I2-0, RH3-0, SIP3-0, MB1-0) est globalement inférieure à 10 μm alors que celle de la poudre de concassage est comprise entre 30 et 100 μm ($d_{50} = 48 \mu\text{m}$).

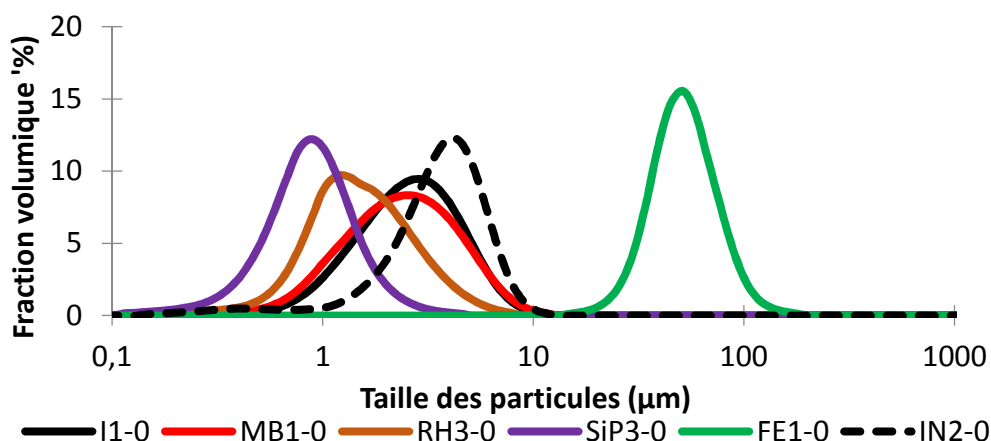


Figure 33 : Mesure des tailles de particules des sciures de silicium par granulométrie laser (après dispersion aux ultrasons)

➔ **Surface spécifique et densité** : La surface spécifique de la poudre I1-0 mesurée par méthode BET (Méthode Brunauer, Emmett et Teller, une méthode de mesure de la surface spécifique par adsorption d'un gaz) est de $8,05 \pm 0,10 \text{ m}^2/\text{g}$. La densité de la poudre a été

estimée à environ $0,4 \text{ kg/m}^3$. La densité apparente de cette poudre mesurée par un pycnomètre à Hélium est égale à $1,99 \pm 0,03$ (contre 2,33 pour la densité théorique du silicium). La légèreté de la poudre suggère une porosité, probablement liée à l'agglomération des grains.

II.1.2. Morphologie

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB XL-30, Phillips) de la poudre I1-0 issue de la découpe diamantée confirme une hétérogénéité, en termes de forme et de taille des particules, ainsi qu'une forte agglomération de la poudre (Figure 34). La majorité des grains micrométriques ont des formes anguleuses, allongées (Figure 35) voire aplaties (Figure 37) alors que les particules nanométriques de silice accrochées à la surface des grains sont plutôt de forme sphérique (Figure 36). Issue de la même technique de découpe, la morphologie de la sciure I2-0 (Figure 38) est proche de celle de la sciure I1-0.

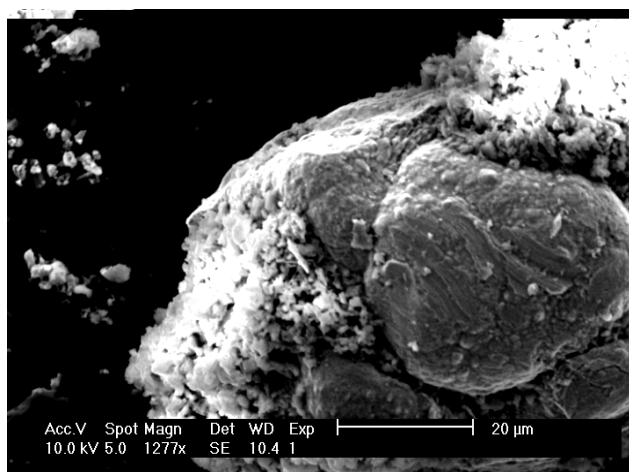


Figure 34 : Image MEB d'un agglomérat de la sciure I1-0 (x1277)

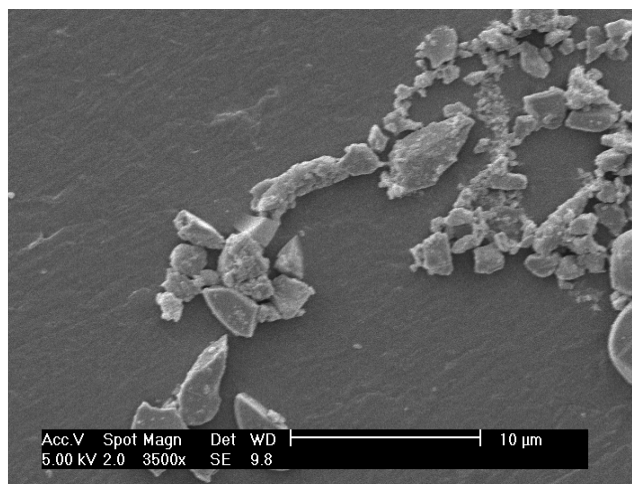


Figure 35 : Image MEB de particules ou agrégats de la sciure I1-0 (x3500)

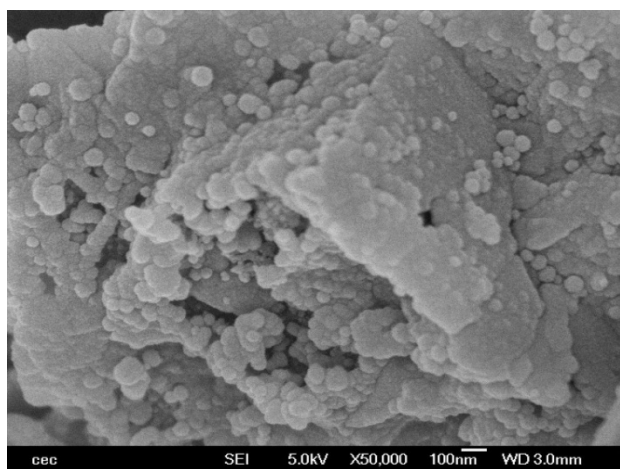


Figure 36 : Image MEB de grains de la sciure I1-0 (x50000)

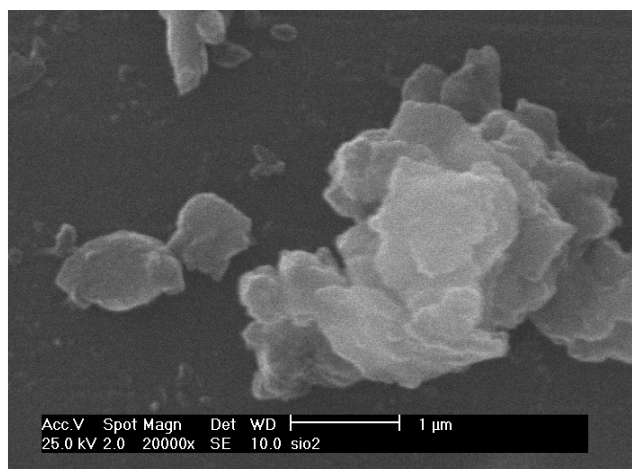


Figure 37 : Image MEB de grains de la sciure I1-0 (x20000)

La poudre issue de la découpe slurry (Figure 39) est constituée d'agglomérats de fines particules de quelques micromètres.

Enfin, la poudre de concassage (Figure 40) présente des formes exclusivement anguleuses et relativement aplaties ainsi qu'une grande hétérogénéité en termes de taille de particules. De fines particules ($< 1 \mu\text{m}$) sont également présentes à la surface des grains.

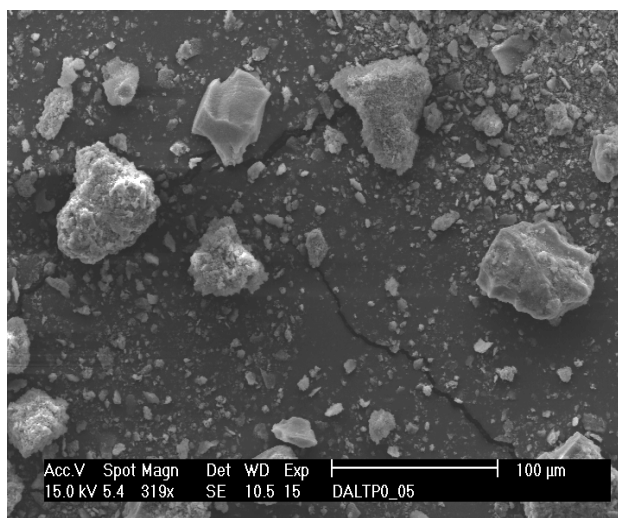


Figure 38 : Image MEB de la sciure I2-0 (x319)

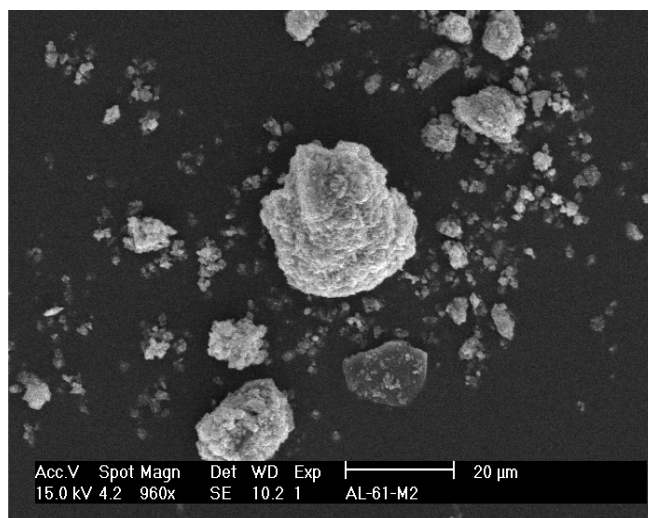


Figure 39 : Image MEB de la sciure RH3-0 (x960)

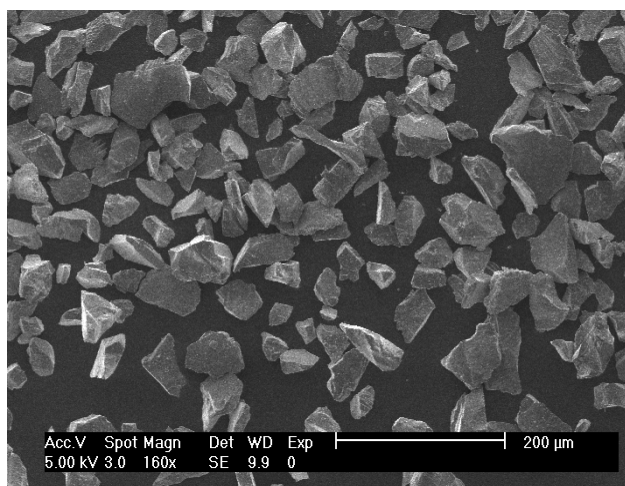


Figure 40 : Image MEB de la poudre de concassage (x160)

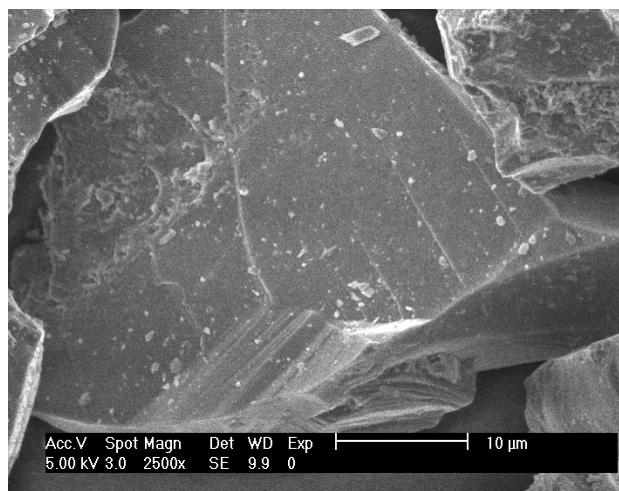


Figure 41 : Image MEB de la poudre de concassage (x2500)

II.1.3. Caractérisation chimique

a. Composition élémentaire

Le Tableau 9 résume l'ensemble des résultats d'analyse des teneurs en impuretés, métalliques ou non. Selon l'origine de la matière ou pour une même origine mais des lots différents, les compositions chimiques diffèrent énormément. Toutefois, l'ensemble des sciures sont globalement fortement oxydées ($> 5\% \text{pds}$). Si cette oxydation est seulement superficielle comme le montre la littérature, cela confirme que la surface spécifique de la

poudre est relativement importante. Hormis la poudre MB1-0 (découpe diamant), les sciures issues de la découpe diamant présentent une teneur en carbone de l'ordre de quelques pourcents en poids (<5%pds) alors que la teneur en carbone de la sciure issue de la découpe slurry est proche de 10%.

Poudre	Teneur en pourcentage massique (%pds)						
	O	C	Ni	Fe	Cu	B	P
I1-0	23,4	1,8	0,3%	< 250 ppm		6 ppm	12 ppm
I2-0	33,0	0,5	< 250 ppm	35 ppm	60 ppm	2 ppm	13 ppm
SiP3-0	5,2	3,1	< 250 ppm			11 ppm	6 ppm
MB1-0	15,0	9,6	0,1%	380 ppm	70 ppm	< 250 ppm	
RH3-0	17,3	9,4	75 ppm	7,8%	0,3%	6 ppm	9 ppm
FE1-0	1,5	<0,1	20 ppm	0,75%	50 ppm	26 ppm	16 ppm

Tableau 9 : Bilan des compositions élémentaires des sciures de l'étude

Les teneurs en impuretés métalliques des sciures issues de la découpe « diamant » sont relativement faibles (< 0,5%pds), bien que supérieures aux tolérances du grade solaire pour certains impuretés (Fe, Cu, Ni, Ca). Par contre, la sciure issue de la découpe slurry (RH3-0) présente une teneur en fer importante (de l'ordre 8%pds). Pour l'ensemble des poudres, les teneurs en éléments dopants (Bore, Phosphore) sont au-dessus des critères du grade solaire car les sciures fournies correspondent à un mélange de déchets de découpe de silicium de type n (dopé en phosphore) et de type p (dopé en bore).

La poudre de concassage est par contre nettement moins oxydée et carbonée que les sciures. Elle présente des teneurs en bore et en phosphore assez élevées.

	Teneur en impuretés					
	O	Ni	Fe	Cu	Ca	Al
	%pds	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Avant traitement acide	15	1000	380	70	< 250 ppm	
Après traitement acide	11	65	20	<10	80	<10

Tableau 10 : Effet d'un traitement à l'acide nitrique sur les impuretés de la sciure

La poudre MB1-0 a été traitée avec de l'acide nitrique pour en extraire les impuretés métalliques. L'effet du traitement hydrométallurgique sur les impuretés est reporté sur le Tableau 10. Après traitement, les teneurs en cuivre et en aluminium se situent dans les critères

du grade solaire, ce qui n'est pas le cas des teneurs en nickel, fer et calcium qui restent trop importantes, malgré une diminution notable.

b. Cristallinité et liaisons chimiques

Les analyses aux rayons X (Figure 42) montrent que le silicium est sous forme cristalline avec une structure de type cubique à face centrée, dans la sciure « diamant » alors que du carbure de silicium est également détecté dans la sciure « slurry ». Le caractère amorphe de l'oxyde natif ne rend pas possible sa détection par analyse aux rayons X. Quant aux autres éléments, leur quantité est à priori en-dessous des limites de détection de l'équipement (quelques pourcents massiques).

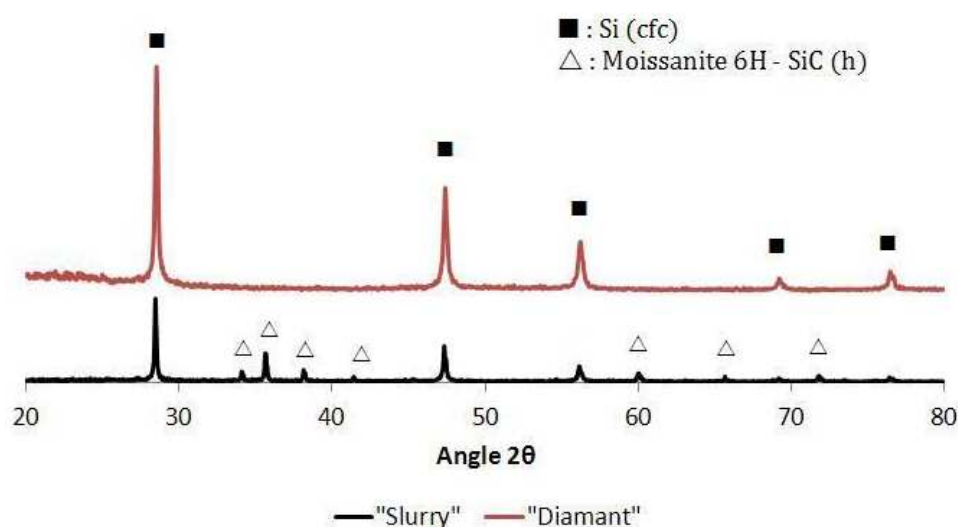


Figure 42 : Diagramme de l'analyse aux rayons X de la poudre IN1-0

La nature des liaisons chimiques a été déterminée d'une part par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) à l'extrême surface des particules, et d'autre part, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), à cœur.

	Silicium (Si 2p)	Oxygène (O 1s)	Carbone (C 1s)
<i>Teneur massique (%)</i>	29,7	36,6	33,7
<i>Teneur molaire (%)</i>	17,2	37,2	45,6
<i>Energie des pics (eV)</i>	103-104	532-533	285

Tableau 11 : Résultats de l'analyse semi-quantitative pour la poudre I1-0 (analyse XPS)

L'analyse XPS (Tableau 11 et Annexe 2) de la sciure issue de la découpe diamant révèle que l'extrême surface (quelques nanomètres) des particules est composée essentiellement de silicium oxydé (rapport molaire Si/O égal à 0,5) et de carbone libre (position du pic « C 1s »). D'après l'analyse semi-quantitative, la teneur en carbone à l'extrême surface des particules

(33,7%pds) est bien plus importante que la teneur globale en carbone (1,8%pds), ce qui suggère une forte présence des particules de carbone à la surface des particules de silicium.

L'analyse par spectroscopie infrarouge met en évidence l'absence de liaison Si-C pour cette sciure (Figure 43) et la présence de liaison de type C-C ou C=C. En revanche, la liaison Si-C du carbure de silicium est détectée dans le cas de sciure issue de la découpe slurry (Figure 43). Il n'y a donc pas de formation de carbure de silicium lors de la découpe diamant ; le carbone présent dans la matière provient de la scie et reste sous forme de carbone « libre ».

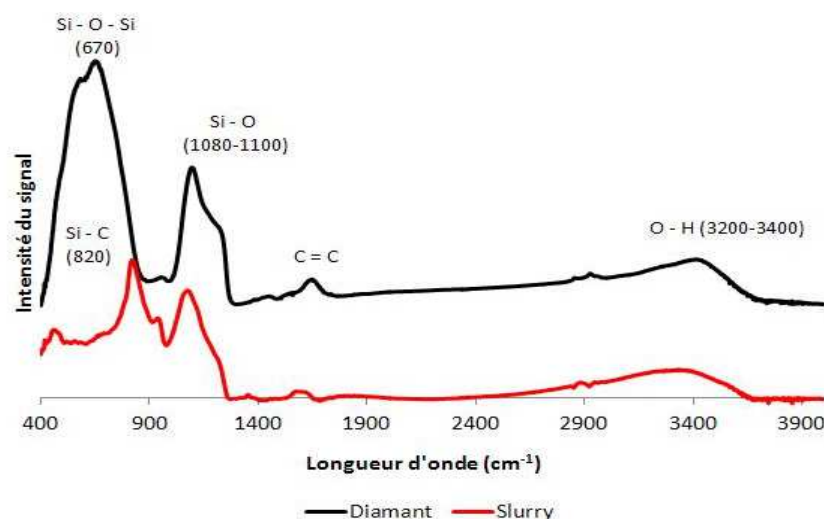


Figure 43 : Spectre infrarouge des sciures « diamant » et « slurry »

L'analyse dispersive en énergie (EDS, energy dispersive X-Ray spectrometry) au microscope électronique à balayage (Figure 45) montre que les particules de taille submicronique sont plus oxydées que les particules de dimension micrométrique sur lesquelles elles s'agrègent.

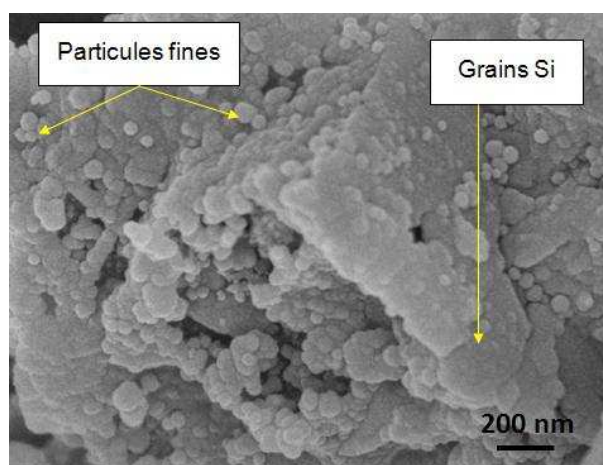


Figure 44 : Image MEB de la surface d'un grain de silicium issu de la sciure I1-0

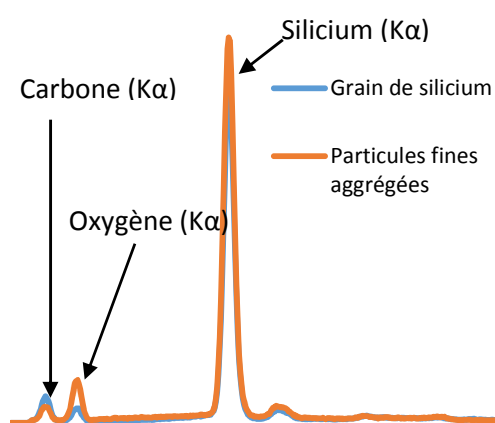


Figure 45 : Analyse EDS de la surface d'une particule issue de la sciure I1-0

II.1.4. Bilan des caractérisations des différentes sciures

Les sciures sont caractérisées par plusieurs classes granulométriques : des agglomérats pouvant atteindre plusieurs millimètres eux-mêmes constitués d'agrégats (jusqu'à 20 μm) ou de grains micrométriques (0,5 à 10 μm), recouverts de particules dont le diamètre est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les grains ont généralement une forme anguleuse et allongée alors que les nanoparticules sont sphériques.

Les sciures issues de la découpe diamant sont composées majoritairement de silicium cristallin, d'oxyde de silicium amorphe entourant les grains de silicium et, de carbone libre. Des impuretés métalliques sont également présentes dans les sciures (<1% massique pour la sciure diamant). Les compositions chimiques des sciures varient selon l'origine de la poudre bien qu'il y ait les mêmes impuretés majeures.

Les sciures issues de la découpe slurry sont composées de silicium cristallin et d'oxyde de silicium. En revanche, le carbone est combiné avec le silicium sous forme de carbure et la teneur en impuretés métalliques, en particulier le fer, est beaucoup plus élevée que celles des poudres issues de la découpe diamant.

La poudre de concassage est composée de particules de silicium anguleuses et aplaties de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres. Ces particules sont moins oxydées (<5%pds) que celles des sciures. Cette poudre ne contient pas de carbone.

Les compositions de ces poudres sont résumées dans le Tableau 12.

	Si		SiO ₂		SiC		C		Autres	
	%mol	%pds	%mol	%pds	%mol	%pds	%mol	%pds	%mol	%pds
<i>I1-0 (« Diamant »)</i>	69	55	25	43	-	-	5	1,8	<1	<1
<i>SiP3-0 (« Diamant »)</i>	88	87	4,5	10			7	3,1	<1	<1
<i>RH3-0 (« Slurry »)</i>	41	29	21	32	32	31	-	-	6	8
<i>FE1-0 (« Concassage »)</i>	98,5	97	1,5	3	-	-	<0,2	<0,2	<1	<1

Tableau 12 : Composition molaire et massique de poudres caractéristiques de l'étude

II.2. Approche thermodynamique

II.2.1. Calcul de composition à l'équilibre thermodynamique

L'objectif de cette étude est de déterminer les gammes de température et l'atmosphère gazeuse adaptées à la purification des sciures de silicium : désoxydation et décarburation. Les calculs thermodynamiques permettent également de déterminer les mécanismes potentiels de désoxydation et de décarburation à haute température du silicium partiellement oxydé. Des études similaires ont été réalisées pour la production de silicium de grade solaire [226], la réduction carbothermique de l'oxyde de silicium [270] ou encore la réduction de l'alumine [210].

La composition chimique à l'équilibre thermodynamique d'un mélange hétérogène a été calculée par la méthode de minimisation de l'enthalpie libre : la composition à l'équilibre thermodynamique est celle pour laquelle l'enthalpie libre est minimale, en prenant en compte la conservation des éléments et la neutralité électrique. La méthode de calcul est celle de White et Dantzig [271] qui ne prend en compte que la nature chimique des espèces en présence sans préciser le schéma réactif pouvant décrire l'évolution du mélange. La fonction enthalpie libre est écrite comme la somme des potentiels chimiques, notées μ , qui correspondent aux espèces en présence, en fonction de la quantité molaire n .

$$G(T, p, n_k) = \sum_k n_k \mu_k \quad (6)$$

De façon générale, le potentiel chimique d'un corps pur noté k dans un mélange s'écrit :

$$\mu_k(p, T) = \mu_k^0(T) + RT \ln(a_k) \quad (7)$$

Où $\mu_k^0(T)$ est le potentiel chimique standard c'est-à-dire sous la pression de 10^5 Pa, à la température T et dans les conditions particulières de l'état physique du constituant, R la constante des gaz parfaits et a_i est l'activité qui dépend des conditions particulières de l'état physique du constituant.

Par exemple, pour un solide ou liquide pur, l'état standard de référence est le corps condensé pur sous la pression atmosphérique (10^5 Pa) pour le lequel l'activité est égale à 1. Le potentiel chimique s'écrit alors :

$$\mu_k(p, T) = \mu_k^0(T) \quad (8)$$

Pour un constituant gazeux dans un mélange de gaz parfait, l'état standard de référence est le gaz parfait pur sous la pression atmosphérique pour lequel l'activité est égale au rapport de la pression partielle de l'espèce sur la pression totale. Le potentiel chimique s'écrit alors :

$$\mu_k(p, T) = \mu_k^0(T) + RT \ln \frac{p_k}{p_o} \quad (9)$$

$$\text{avec } p_k = p \frac{n_k}{\sum_k n_k} \quad (10)$$

Le jeu d'équation a été résolu à l'aide du logiciel *HSC Chemistry* version 7.0 qui comporte une base de données de plus de 25 000 espèces pour les potentiels standards.

Bien que l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique complet ne soit pas vérifiée dans les toutes les zones du plasma et que les temps de séjour des particules dans le jet de plasma ne permettent généralement pas d'atteindre l'équilibre, ces calculs permettent de déterminer le domaine de température et l'atmosphère de réaction pour lesquels l'oxygène, sous forme d'oxyde, et le carbone peuvent être éliminés d'un mélange silicium/silice/carbone.

De plus, cette approche ne prend pas en compte la cinétique des réactions chimiques et les phénomènes de transfert de chaleur et de masse qui peuvent être limitant dans le cas de particules traitées dans un jet de plasma.

Les calculs ont été réalisés à la pression de 1 atmosphère pour une gamme de température qui s'étend de la température ambiante jusqu'à 6000 K. Les gaz sont supposés obéir aux lois des gaz parfaits et les interactions entre particules élémentaires chargées sont négligées. Les paramètres de l'étude sont : la nature et les volumes des gaz plasmagènes, la température, la composition du matériau de départ et l'atmosphère.

II.2.2. Cas étudiés

Les conditions des différents cas étudiés sont précisées dans le Tableau 13 : pyrolyse dans une atmosphère d'air, une atmosphère d'argon-hydrogène et une atmosphère de méthane.

	Sciure		Atmosphère	
	Mélange	Quantité	Nature	Nombre de mole
Air	A	50 g	Air	1 kmol *
Atmosphère réductrice (CH ₄)	A	50 g	Méthane	0,001 ou 0,1 kmol
Atmosphère Ar-H ₂	A, B, C, D, E, F	50 g	Argon-Hydrogène (75%-25%vol)	1 kmol
*1 kmol correspond à 45 L				

Tableau 13 : Calculs thermodynamiques réalisés

La sciure de silicium « modèle » est un mélange de silicium, silice et carbone avec différentes compositions chimiques précisées dans le Tableau 14.

Pour chaque mélange, le rapport Si/O a été maintenu constant et le rapport $r = \frac{n_C}{2 \cdot n_{SiO_2}}$ où n est le nombre de moles, a été varié entre 0 et 2.

Le mélange A correspond à la composition chimique typique d'une sciure issue de la découpe « diamant » en ne prenant pas en compte les impuretés métalliques. Le mélange B correspond à une sciure où le carbone et la silice sont en proportions stœchiométriques pour la réduction carbothermique. Le mélange C correspond à une sciure où le nombre de moles de carbone est deux fois plus important que celui nécessaire pour se placer dans les conditions stœchiométriques de la carboréduction de la silice (« sur-stœchiométrie »). Le mélange D correspond à une sciure de silicium partiellement oxydée qui ne contient pas de carbone. Les mélanges E et F correspondent une sciure issue de la découpe « slurry », respectivement sans impuretés de fer et avec impuretés de fer.

		Composition élémentaire (en %poids)				Composition chimique (en %molaire)			
Mélange	r	Si	O	C		Si	SiO ₂	C	
Sciure diamant (A)	0,25	81,0	16	3		76,1	15,9	8	
Conditions stœchio. (B)	1	74,3	14,7	11,0		61,5	12,8	25,7	
Conditions sur-stœchio. (C)	2	66,9	13,2	19,8		55,4	11,6	46,3	
Sans carbone (D)	0	83,5	16,5	0		82,7	17,3	0	
Mélange	r	Si	O	C	Fe	Si	SiO ₂	SiC	Fe
Sciure slurry (E)	2	71,3	18,4	10,3	-	44,7	34,4	34,5	-
Sciure slurry (F)	3	65,7	17	9,5	7,8	41,2	21,4	31,9	5,6

Tableau 14 : Les différents mélanges Si-SiO₂-C considérés dans les calculs

II.2.3. Critères de comparaison de calculs

Pour comparer les différents calculs, nous avons défini des critères basés sur le rapport entre la quantité molaire des produits (ex : SiO, CO) et la quantité molaire initiale de silice ($n_{SiO_2}(0)$) en fonction de la température et en respectant la stœchiométrie.

Par exemple, pour déterminer le taux de volatilisation de la silice en monoxyde de silicium gazeux, ce critère correspond au rapport entre la quantité molaire de SiO(g) et la quantité de départ de silice:

$$N_{SiO}(T) = \frac{n_{SiO}(T)}{2 \cdot n_{SiO_2}(0)} \quad (11)$$

De même, les rapports suivants ont été définis :

$$N_{CO}(T) = \frac{n_{CO}(T)}{2 * n_{SiO_2}(0)} \quad (12)$$

qui permet de déterminer l'oxydation du carbone et donc la part des oxydes de silicium réduits par carboréduction,

$$N_{OHx}(T) = \frac{n_{OHx}(T)}{n_{SiO_2}(0)} \quad (13)$$

qui s'intéresse à la proportion d'oxygène atomique captée par l'hydrogène sous forme OH(g) ou H₂O(g),

Pour définir une pureté « potentielle » du silicium, le rapport entre la quantité molaire de silicium (solide ou liquide) sur la quantité molaire des autres composés solides ou liquides (SiO₂, SiC...) a été ainsi défini :

$$Pureté_{Si}(T) = \frac{n_{Si}(T)}{n_{SiO_2}(T) + n_{Si}(T) + n_{SiC}(T) + n_c(T)} \quad (14)$$

Pour évaluer le taux de silicium élémentaire dans le mélange, le rapport entre la quantité molaire de silicium libre (solide, liquide, gazeux ou ionisé) et la quantité molaire de silicium total (combiné ou non) est utilisé :

$$N_{Si}(T) = \frac{(n_{Si}(T) - n_{Si}(0)) + n_{Si(g)}(T) + n_{Si(+g)}(T)}{n_{Si}(0) + n_{SiO_2}(0) + n_{SiC}(0)} \quad (15)$$

où $n_{Si}(0)$ est la quantité initiale de silicium dans le mélange.

II.2.4. Résultats des calculs thermodynamiques

Les principaux résultats des calculs thermodynamiques à l'équilibre effectués pour les différents mélanges présentés dans le Tableau 13 sont résumés dans les paragraphes suivants.

a. Calculs dans une atmosphère d'air

D'après les calculs thermodynamiques (Figure 46), le silicium n'est pas un composé stable en atmosphère d'air. L'oxyde SiO₂ (silice) est stable jusqu'à son ébullition autour de 2200°C sous forme d'espèces gazeuses de SiO(g) et SiO₂(g). Ces oxydes volatils se décomposent ensuite à partir de 4000°C et donnent du silicium gazeux qui s'ionise à partir de 4500°C. En atmosphère oxydante, le carbone s'oxyde à température ambiante sous forme de CO₂, qui se décompose sous forme de monoxyde de carbone à partir de 2200°C. Il faut noter que malgré l'instabilité du silicium exposé dans l'air, une couche passivante d'oxyde permet de protéger le silicium de l'oxydation, à température ambiante (paragraphe I.4.2).

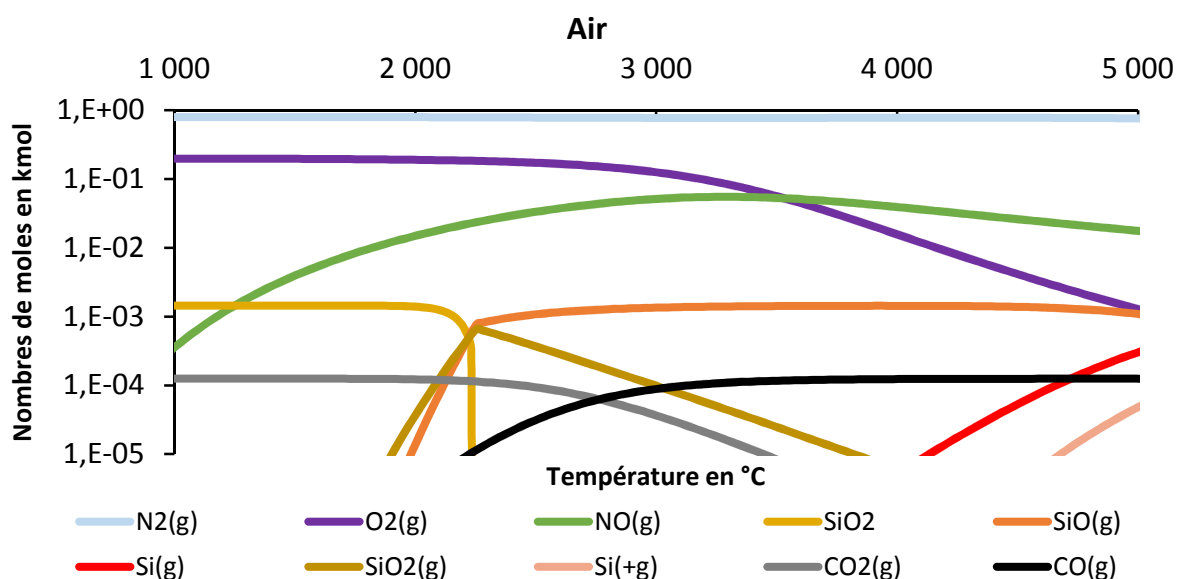


Figure 46 : Composition à l'équilibre pour le mélange A sous air

b. Calculs dans une atmosphère Argon-Hydrogène

i. Sciure issue de la découpe diamant

Pour le mélange A correspondant à la composition classique d'une sciure « diamant », les résultats des calculs du chauffage de la sciure dans une atmosphère argon-hydrogène sont illustrés sur la Figure 47. Le silicium (liquide ou solide) est stable jusqu'à 2000°C, température à laquelle il commence à s'évaporer. L'ionisation du silicium gazeux se produit à partir de 3800°C.

Thermodynamiquement, le carbone se combine avec le silicium pour former du carbure de silicium, dès la température ambiante. La silice est consommée vers 1200°C alors qu'à la même température, la phase de monoxyde de silicium gazeux apparaît et il y a aussi une diminution du nombre de moles de silicium. Autour de 1500°C, il y a diminution de la quantité de carbure de silicium, apparition de monoxyde de carbone gazeux et une légère augmentation du silicium qui est liquide à cette température.

Comme attendu, l'argon ne réagit pas alors que le dihydrogène commence à se décomposer à partir de 1000°C sous forme d'hydrogène atomique. Ce dernier réagit avec le silicium pour former vers 2000°C de l'hydrure de silicium ($SiH(g)$) qui est rapidement décomposé et produit du silicium gazeux ; il réduit aussi partiellement le monoxyde de silicium en phase vapeur avec apparition de composés de type OH_x .

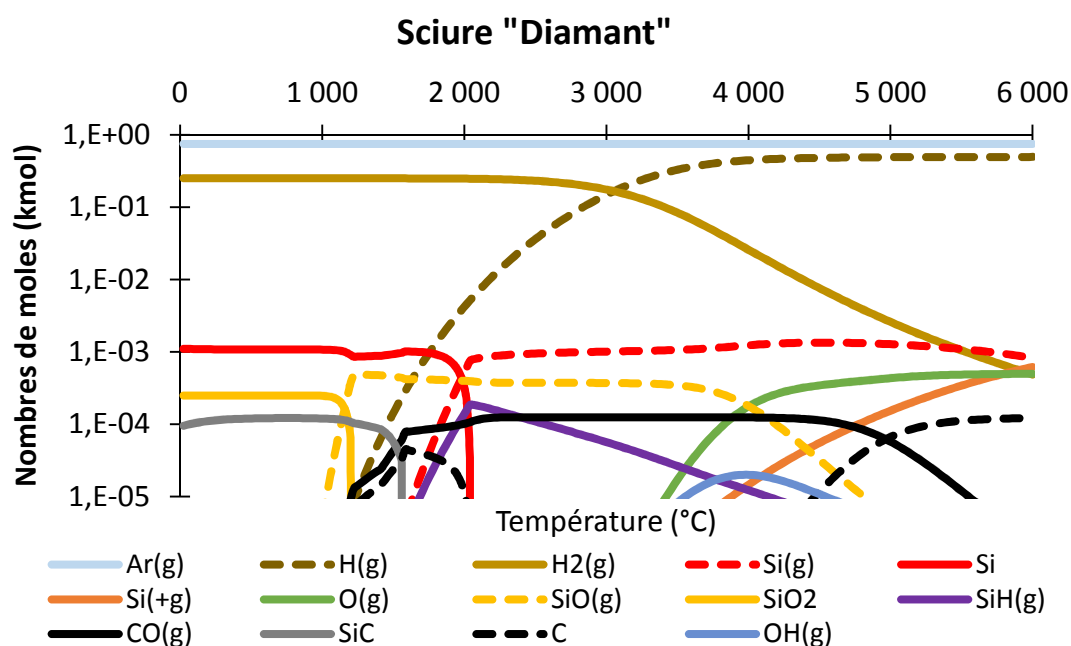


Figure 47 : Composition à l'équilibre du mélange A sous argon-hydrogène

Les analyses de la sciure issue de la découpe diamant ont montré qu'à température ambiante, le carbone résiduel ne formait pas de carbure avec le silicium. En ne prenant pas en compte la formation initiale de SiC, les quantités molaires des composés « produits » et « consommés » en fonction de la température dans une atmosphère d'argon-hydrogène et à la pression atmosphérique sont représentées sur la Figure 48. Plusieurs phases sont mises en évidence et différents mécanismes réactionnels ont été identifiés :

- | | | | |
|----|-----------------|--|---|
| 1) | (0-1000°C) | $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ | |
| 2) | (1000-1200°C) | $\text{SiC} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CO(g)} + 2 \text{SiO(g)}$ | $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2 \text{SiO(g)}$ |
| 3) | (1200-1500°C) | $\text{SiO(g)} + \text{C} \rightarrow \text{CO(g)} + \text{Si}$ | |
| 4) | (1500°C-2000°C) | $\text{SiO(g)} + \text{C} \rightarrow \text{CO(g)} + \text{Si}$ | $\text{Si} + \text{H(g)} \rightarrow \text{SiH(g)}$ |
| 5) | (2000-3500°C) | $\text{SiH(g)} \rightarrow \text{Si(g)} + \text{H(g)}$ | $\text{SiO(g)} + \text{H(g)} \rightarrow \text{Si(g)} + \text{OH(g)}$ |
| 6) | (>3500°C) | $\text{SiO(g)} \rightarrow \text{Si(g)} + \text{O(g)}$ | |

Deux principaux mécanismes réactionnels semblent entrer en jeu pour la désoxydation du silicium : (1) la réduction de la silice par le silicium avec émission de monoxyde silicium volatil (1000-1200°C) et (2) la carboréduction des oxydes de silicium par le carbone ou le carbure de silicium (1000-2000°C).

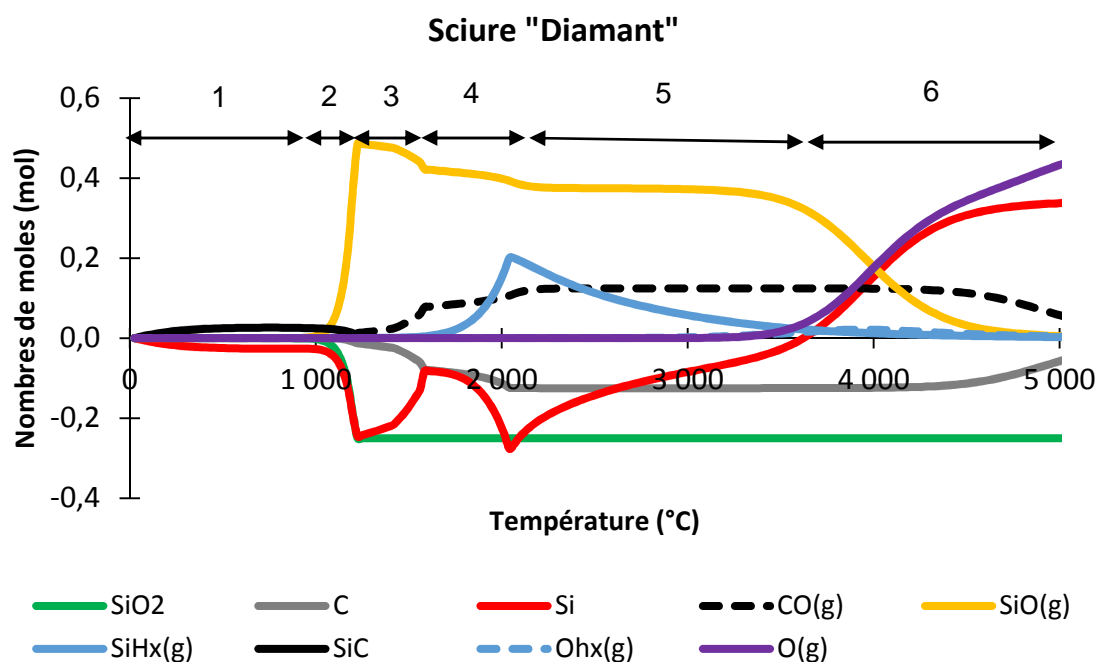


Figure 48 : Nombres de moles des espèces « produites » et « consommées » pour le mélange A dans une atmosphère d'argon-hydrogène

ii. Influence de la stœchiométrie

L'influence de la stœchiométrie entre le carbone et la silice, représentée par le rapport $r = \frac{n_C}{n_{SiO_2}}$, sur les compositions à l'équilibre et les mécanismes réactionnels a été étudiée en faisant varier le rapport r de 0 à 2 : 0 pour le mélange D (sans carbone), 0,25 pour le mélange A (conditions sous-stœchiométriques), 1 pour le mélange B (conditions stœchiométriques) et 2 pour le mélange C (conditions sur-stœchiométriques) (voir compositions des mélanges dans le Tableau 14).

Les critères définis dans le paragraphe II.2.3 sont représentés en fonction de la température pour les quatre mélanges considérés dans les figures 50 à 53 : le taux de silicium dans le mélange dans la Figure 49, le taux de volatilisation du SiO dans la Figure 50 et les taux d'oxydation du carbone et de l'hydrogène, respectivement, dans la Figure 51 et la Figure 52.

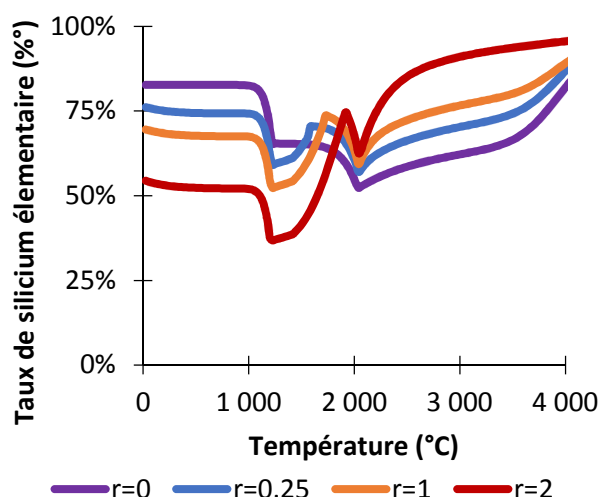


Figure 49 : Influence de la stœchiométrie C/SiO₂ sur le taux de silicium

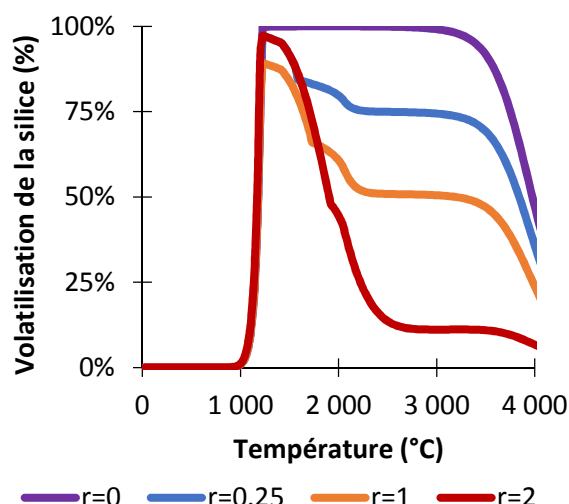


Figure 50 : Influence de la stœchiométrie C/SiO₂ sur la volatilisation de la silice

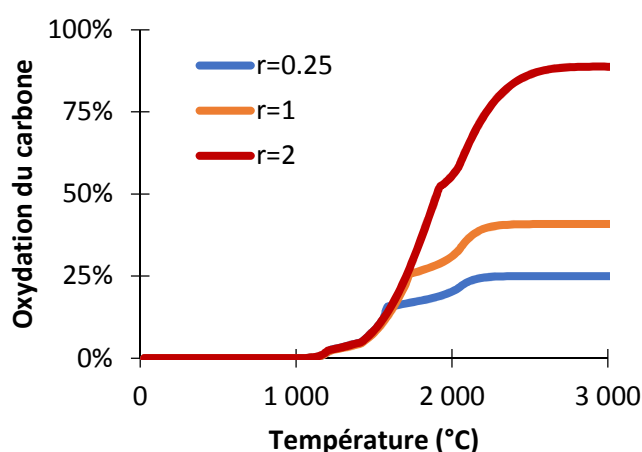


Figure 51 : Influence de la stœchiométrie C/SiO₂ sur l'oxydation du carbone

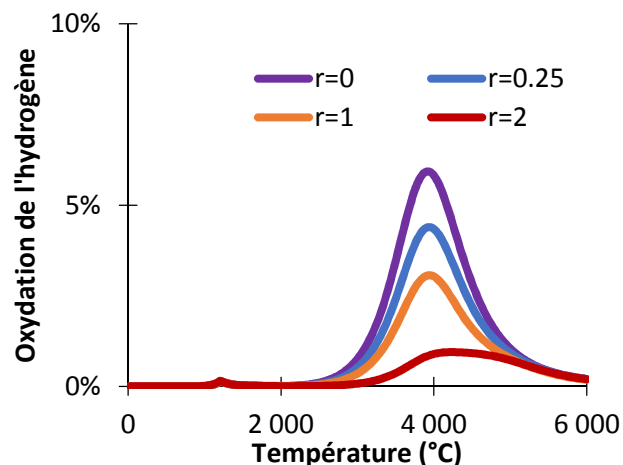


Figure 52 : Influence de la stœchiométrie C/SiO₂ sur l'oxydation de l'hydrogène

Les résultats des calculs suggèrent une compétition entre deux voies de désoxydation mises en évidence : (1) la *réduction des oxydes de silicium* (SiO₂, SiO) *par le carbone* avec émission de CO(g) et (2) la *volatilisation de la silice* avec émission de SiO(g). La réduction de l'oxyde par l'hydrogène atomique, issu de la décomposition du dihydrogène, est négligeable jusqu'à 3000°C ; au-delà, elle reste très limitée (Figure 52). Il semble que l'augmentation de la proportion de carbone, et donc du rapport r , dans le mélange initial permet de :

- favoriser la réduction carbothermique du monoxyde de silicium, à partir de 1200°C, sans pour autant limiter la volatilisation de la silice (Figure 50),
- favoriser la carboréduction pour la réduction des oxydes de silicium (Figure 51). Pour $r=2$, la carboréduction devient prépondérante alors que pour $r<1$, la volatilisation de la silice est le phénomène dominant pour désoxyder le silicium,

- Limiter la « capture » de l'oxygène par l'hydrogène atomique (Figure 52), qui se produit à partir de 2500°C,
- Abaisser le nombre de moles de silicium jusqu'à 2000°C par la formation de carbure de silicium (Figure 49). Toutefois, à partir de 2000°C, l'augmentation du nombre de moles de carbone dans le mélange permet d'augmenter le nombre de moles de silicium, qui à cette température, se trouve sous forme gazeuse (Figure 47, Figure 53).

iii. Sciure issue de la découpe slurry

Les mélanges E et F correspondent aux compositions classiques d'une sciure « slurry », avec la présence ou non de fer dans la composition de départ.

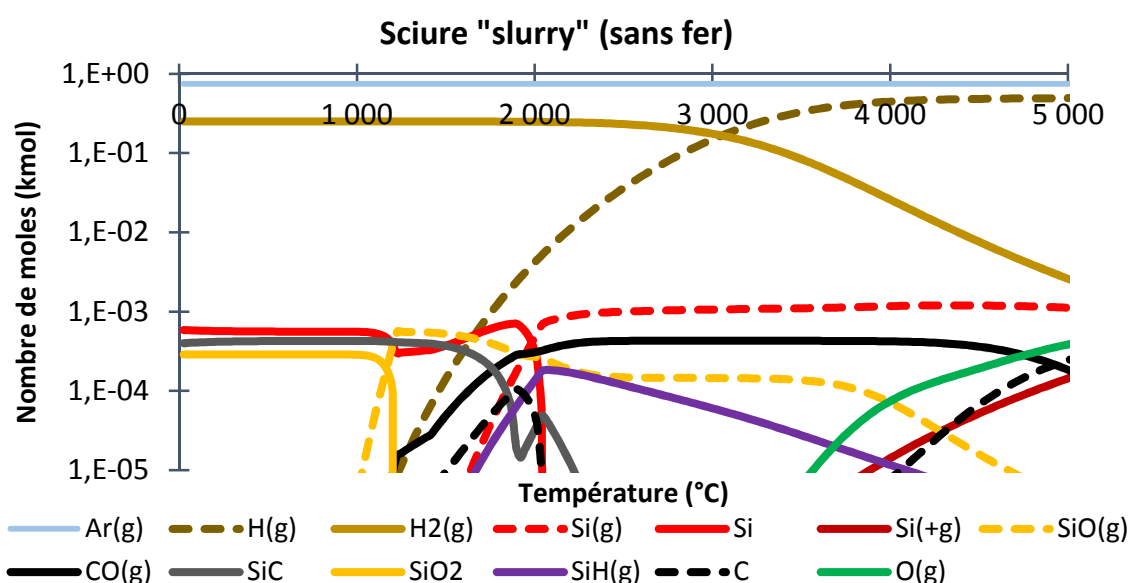


Figure 53 : Composition à l'équilibre pour le mélange E (sans fer) en atmosphère d'argon-hydrogène

Les résultats des calculs en atmosphère d'argon-hydrogène sont illustrés sur la Figure 53. Les nombres de moles des composés « produits » et « consommés » sont représentés en fonction de la température, en atmosphère d'argon-hydrogène à la pression atmosphérique, en considérant ou non la présence de fer (Figure 54 et Figure 55 respectivement).

Pour la sciure « slurry », les phases mises en évidence ainsi que les différents mécanismes réactionnelles identifiés sont relativement similaires à ceux présentés dans le cas de la sciure issue de la découpe diamant (voir paragraphe i).

La présence de fer ne modifie pas les mécanismes réactionnels jusqu'à 2600°C, bien que thermodynamiquement, il y ait formation de composés de type Fe_xSi_y , de la température ambiante jusqu'à 2000°C. A cette température, ils sont décomposés sous forme de fer et de silicium gazeux. A partir de 2600°C, le monoxyde de silicium oxyde le fer gazeux pour former du FeO et du Si(g) .

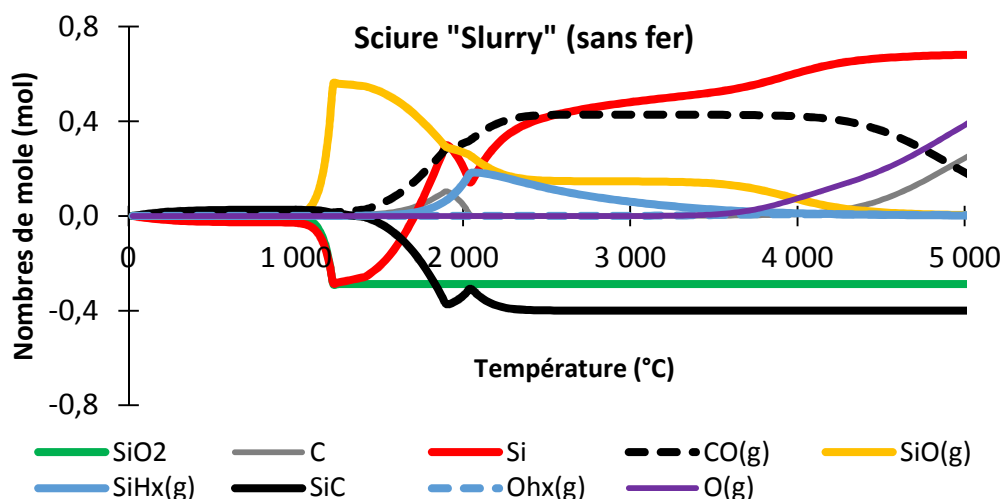


Figure 54 : Nombre de moles des espèces « consommées » et « produites » pour le mélange E (sans fer) en atmosphère argon-hydrogène

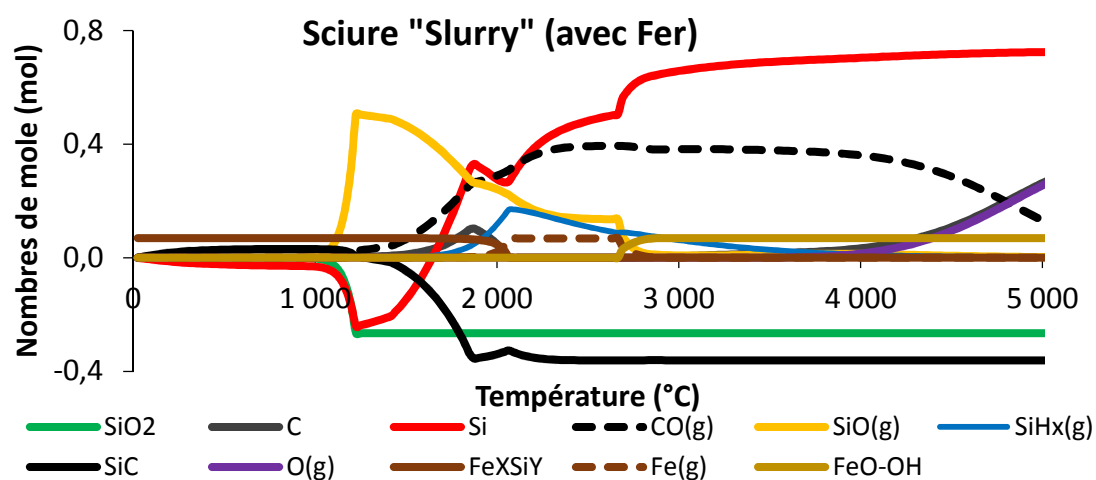


Figure 55 : Nombre de moles des espèces « consommées » et « produites » pour le mélange F (avec fer) en atmosphère argon-hydrogène

iv. Comparaison des sciures « diamant » et « slurry »

En comparant les taux de volatilisation de la silice (Figure 56) et d'oxydation du carbone (Figure 57), il semble que les voies potentielles de « désoxydation » sont assez différentes pour les deux types de sciure. Pour la sciure de type « slurry », la carboréduction est le mécanisme majoritaire pour désoxyder le mélange initial (Figure 56) alors que pour la sciure de type « diamant », la volatilisation de la silice sous forme de SiO(g) est la voie principale pour extraire l'oxygène du mélange (Figure 57).

En termes de pureté, du fait de l'excédent de carbone pour la réduction carbothermique, la sciure de type « slurry » présente de moins bonnes perspectives de purification à haute température (Figure 58) que la sciure issue de la découpe « diamant » dont la pureté est proche de 100%, vers 1600°C, d'après les calculs en atmosphère d'argon-hydrogène.

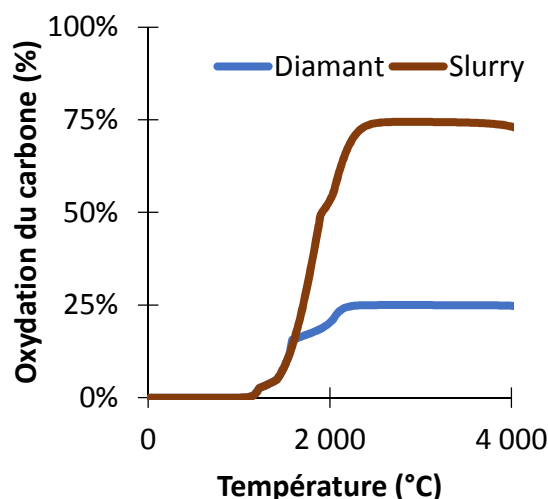


Figure 56 : Taux de réduction de la silice par carbothermie en fonction de l'origine de la sciure

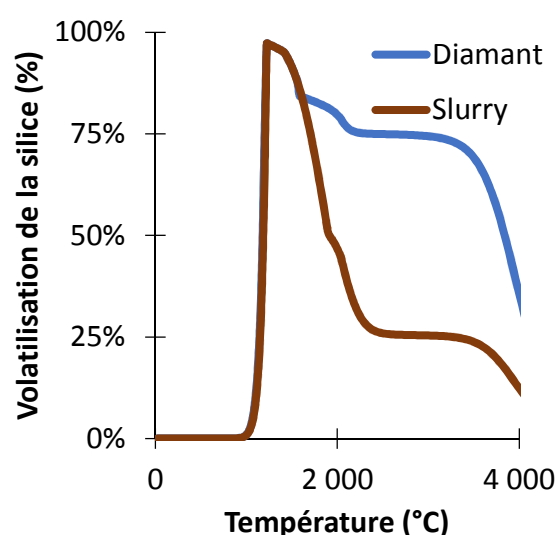


Figure 57 : Volatilisation de la silice en fonction de l'origine de la sciure

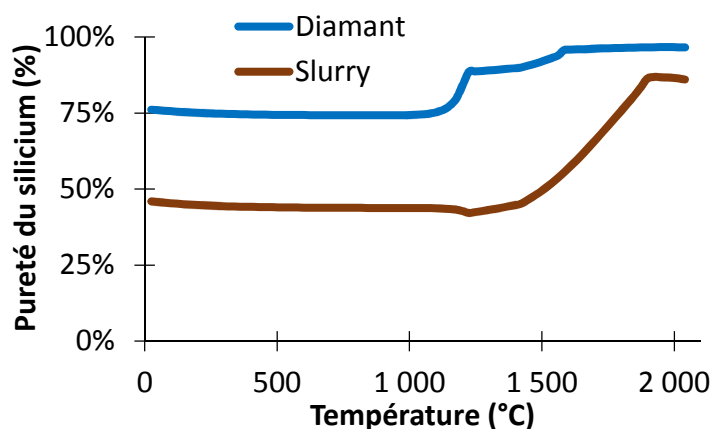


Figure 58 : Variation de la pureté du silicium avec la température à partir des calculs thermodynamiques

c. Calculs dans une atmosphère de méthane

La composition à l'équilibre de la sciure « diamant » en atmosphère de méthane est représentée sur la Figure 59 et les mécanismes réactionnels sont mis en évidence sur la Figure 61. La molécule de méthane est craquée sous forme de carbone et de dihydrogène. Thermodynamiquement, le carbone libéré par le craquage du méthane se combine au silicium pour former du carbure de silicium. A partir de 1200°C, la silice est volatilisée sous forme de monoxyde de carbone puis à partir de 1500°C, le carbure de silicium réduit les oxydes de silicium (SiO , SiO_2) pour produire du silicium élémentaire. Le silicium est stable jusqu'à 2300°C ; au-delà, soit il se vaporise, soit il se combine avec du carbone sous forme de composés gazeux de type Si_xC_y . Sous atmosphère de méthane, le mécanisme principal est la carboréduction ; il est favorisé par l'augmentation du nombre de moles de méthane dans le système comme le montre la Figure 60.

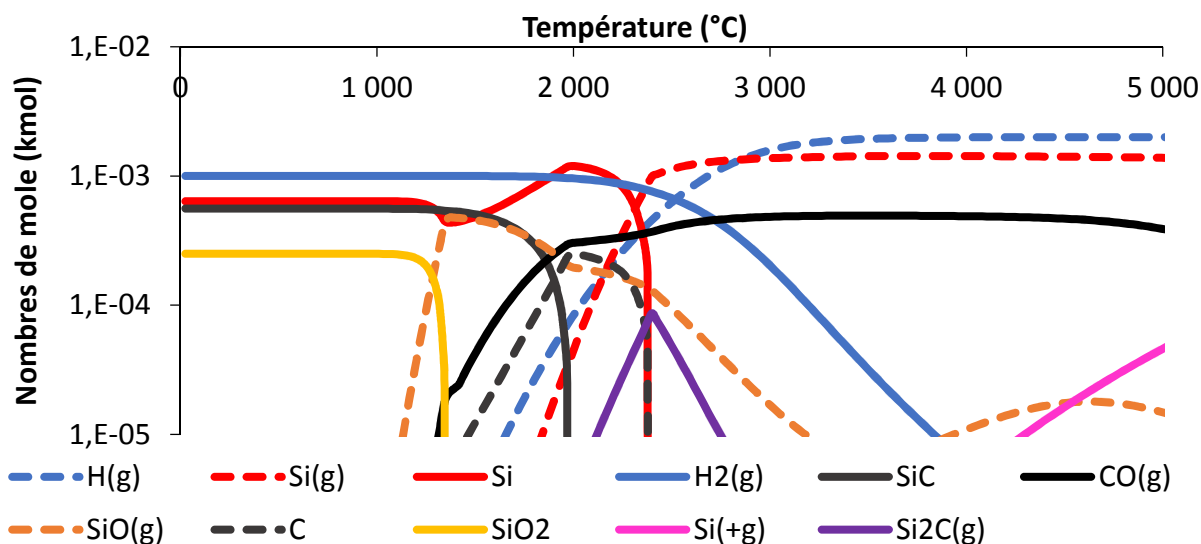


Figure 59 : Composition à l'équilibre pour la sciure diamant en atmosphère de méthane (0,001 kmol)

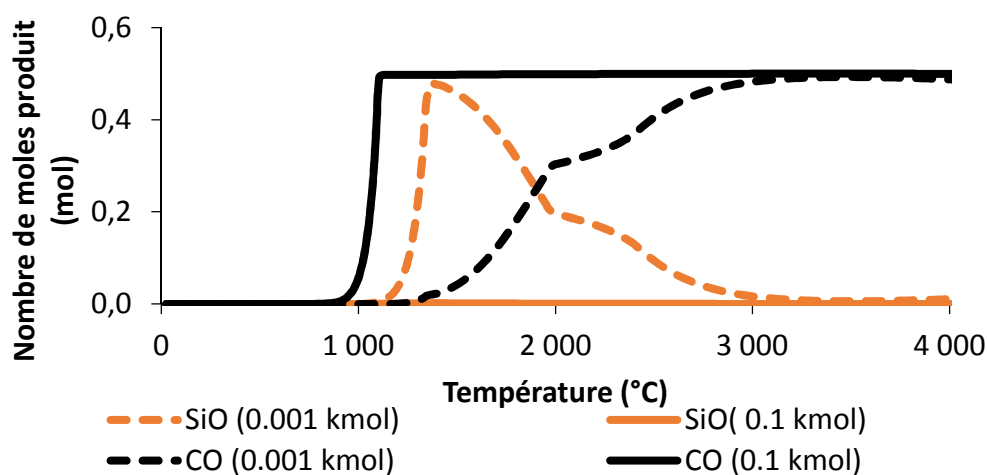


Figure 60 : Variation du nombre de moles de CO et SiO produit en fonction de la température, sous atmosphère de méthane, pour deux quantités initiales de méthane (0,001 et 0,1 kmol)

En conclusion, d'un point de vue thermodynamique, le méthane est un agent réducteur efficace pour la réduction de la silice, en vue de la production de silicium métal à haute température (1200-2500°C). Il semble plus difficile de produire du silicium de haute pureté sous atmosphère de méthane qu'à partir d'une pyrolyse sous atmosphère d'argon-hydrogène (Figure 62), à cause du carbone résiduel issu de la décomposition du méthane.

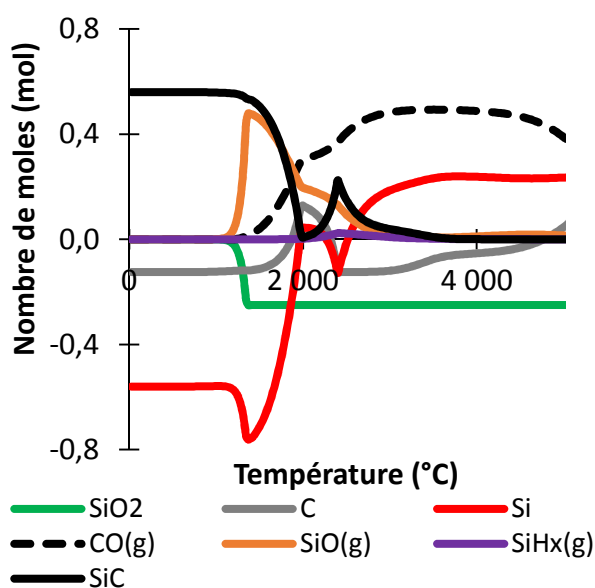


Figure 61 : Nombre de moles des espèces « consommées » et « produites » sous atmosphère de méthane

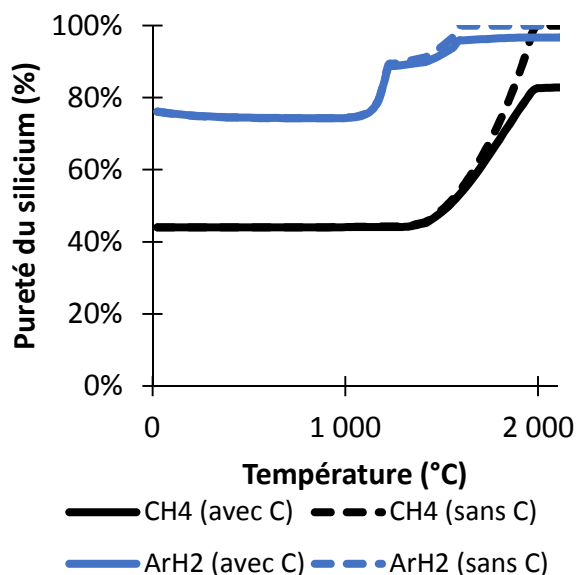


Figure 62 : Variation de la pureté du silicium avec la température

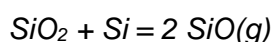
II.2.5. Discussions sur les calculs thermodynamiques

Sous air et à la pression atmosphérique, le silicium n'est pas stable thermodynamiquement. Dans les calculs thermodynamiques, la forme oxydée du silicium est considérée comme la phase stable en présence d'oxygène, bien qu'en réalité, une couche passivante de silice protège le silicium de l'oxydation. Toutefois, à haute température, il n'est pas envisageable de purifier du silicium, en particulier sous forme pulvérulente, sous air puisque l'oxydation est activée thermiquement (paragraphe I.4.2). De plus, d'après les calculs à l'équilibre, la volatilisation de la silice en atmosphère d'air n'a lieu qu'à 2200°C contre 1200°C en atmosphère d'argon-hydrogène.

Le dihydrogène n'est pas un agent réducteur efficace pour le silicium oxydé à des températures inférieures à 3000°C bien qu'une fois dissociés (>3000°C), les atomes d'hydrogène « captent » des atomes d'oxygène pour former de la vapeur d'eau ou du OH(g). En revanche, les calculs montrent que le méthane ou le carbone sous forme solide sont des agents réducteurs efficaces pour la silice, à partir de 1000°C.

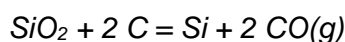
En atmosphère d'argon-hydrogène, les calculs de composition à l'équilibre semblent indiquer deux voies potentielles pour la désoxydation d'un mélange Si/SiO₂/C, en vue d'une purification du silicium en phase liquide :

(1) L'oxydation du silicium par l'oxyde : formation d'un composé volatil SiO(g)



De 1000 à 2400°C selon l'atmosphère de réaction

(2) La carbothermie de la silice (ou oxydation du carbone par la silice) : production de silicium métal



800 – 1500°C selon l'atmosphère de réaction

Ces deux mécanismes (oxydation du silicium et carbothermie) sont fortement influencés par le rapport molaire carbone/silice. Pour un rapport r au moins égal à 2, la carbothermie devient le mécanisme dominant alors que l'oxydation du silicium est limitée. En dessous de cette valeur, l'oxydation du silicium devient prépondérante.

En conclusion, il semble que la purification d'un mélange Silicium/Silice/Carbone soit possible à haute température (1000-2000°C), en volatilisant l'oxyde par oxydation du silicium ou en le réduisant par du carbone provenant de l'atmosphère gazeuse ou contenu dans la matière de départ. Le carbone peut être éliminé par combinaison avec les atomes d'oxygène de l'oxyde de silicium, libérés par sa volatilisation sous forme de SiO. De plus, les calculs montrent que la sciure issue de la découpe « diamant » serait plus facile à purifier que la sciure issue de la découpe « slurry », parce que sa teneur en carbone est plus faible.

Néanmoins, ces résultats reposent sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique et ne tiennent pas compte des phénomènes cinétiques qui peuvent considérablement limiter les mécanismes réactionnels.

II.3. Stratégie de l'étude

En se basant sur l'étude bibliographique, les analyses des déchets de silicium et l'étude thermodynamique, un procédé de purification de déchets de silicium oxydé (ex. sciure issue de la découpe diamant) a été développé, à l'échelle du laboratoire, pour la filière solaire ; Il utilise une torche à plasma d'arc soufflé.

Bien que les impuretés métalliques ne soient pas négligeables, nous nous intéresserons principalement à l'élimination de l'oxyde de silicium et du carbone, étant donné que des procédés efficaces comme la solidification directionnelle ou le lavage acide, existent déjà pour l'élimination des impuretés métalliques (paragraphe I.3.1).

L'approche thermodynamique a montré que la désoxydation et la décarburation du silicium se produisent à des températures relativement élevées (1000 à 2000°C) et en absence d'oxygène. Le plasma thermique semble être un outil prometteur pour la purification de déchets composés principalement de silicium métal, d'oxyde de silicium et de carbone compte tenu :

- de la possibilité de contrôler l'atmosphère de réaction et les espèces gazeuses introduites dans la torche à plasma,
- du flux de chaleur ($10^6 - 10^7 \text{ J/m}^2$) apporté aux particules injectées dans un jet de plasma.

II.3.1. Description du procédé

Le procédé développé en conditions de laboratoire comporte deux étapes séquentielles.

La première consiste à injecter la matière pulvérulente radialement dans un jet de plasma généré par une torche à plasma d'arc non transféré (ou « soufflé »). Le jet de plasma et le jet de particules sont confinés par une tuyère non refroidie fixée à l'extrémité de la torche (Figure 63) et appelée « prolongateur » dans cette étude (Figure 64).

Le prolongateur sert à retarder le mélange du jet de plasma avec le gaz froid environnant, à limiter la dispersion des particules et le refroidissement du creuset, tout en maintenant celui-ci éloigné des zones d'écoulement les plus rapides (risque de soufflage du bain de silicium liquide par le jet de plasma). Ce prolongateur est en graphite, matériau choisi pour sa tenue mécanique qui n'est pas altérée à haute température (>2500 °C) en atmosphère non oxydante, et pour sa résistance aux chocs thermiques. Par ailleurs, l'intérêt d'un prolongateur à « parois chaudes » par opposition à un prolongateur à « parois froides » (ex : cuivre refroidie par circulation d'eau [258]) est maintenir à température élevée les particules de silicium qui entrent en contact avec les parois.

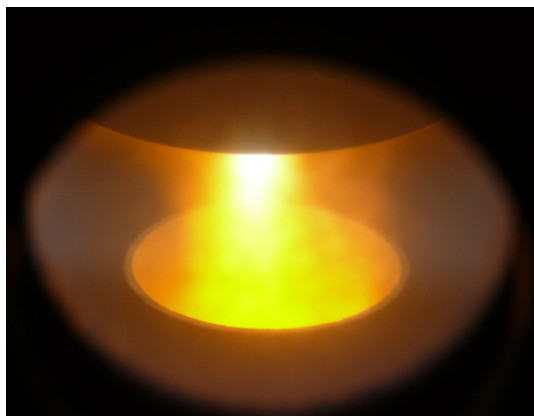


Figure 63 : Jet de plasma confiné sortant du prolongateur

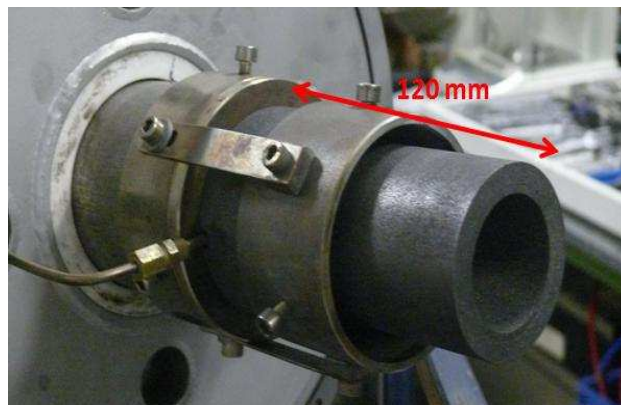


Figure 64 : Prolongateur en graphite

La seconde étape est la collecte des particules traitées en vol dans un bain de silicium liquide (Figure 65) agité par l'écoulement plasma et maintenu dans un creuset « chaud » en graphite.

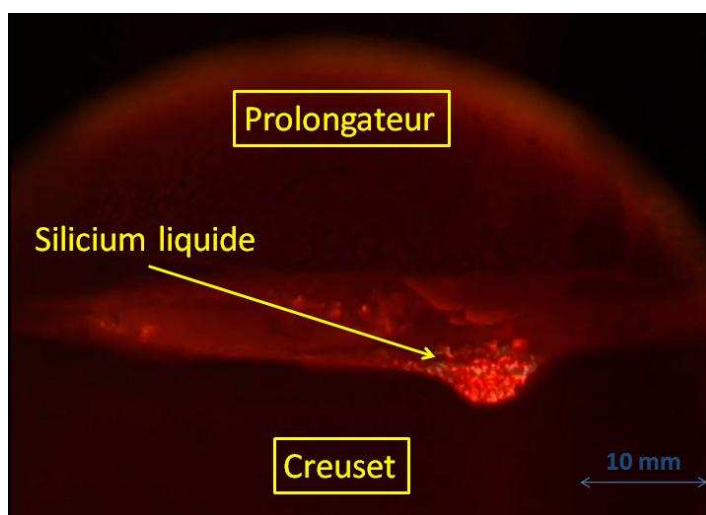


Figure 65 : Silicium liquide dans le creuset

Ce procédé est schématisé sur la Figure 66, sans le prolongateur et sur la Figure 67, avec le prolongateur en graphite. Celui-ci comporte deux parties. La première a une section constante et permet de confiner le jet de plasma. La seconde partie a une forme interne tronconique et vise à limiter la vitesse des gaz à proximité du creuset.

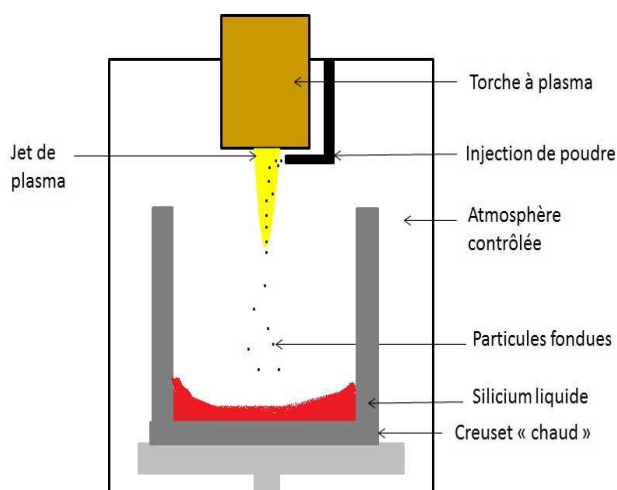


Figure 66 : Procédé sans le prolongateur en graphite

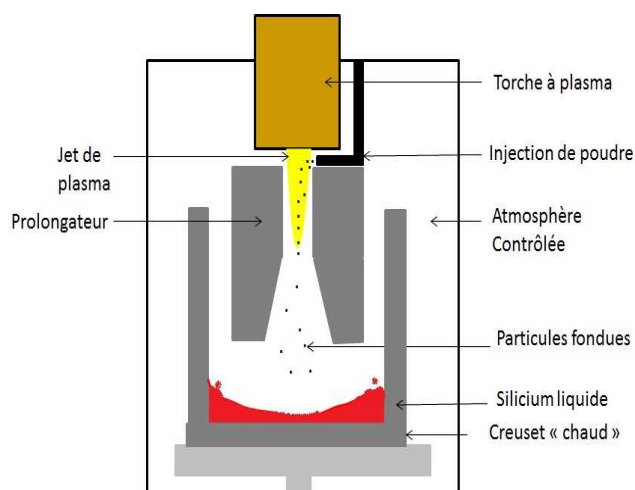


Figure 67 : Procédé avec le prolongateur en graphite

II.3.2. Torche à plasma

La torche utilisée dans cette étude est de type torche à arc non transféré (arc dit « soufflé ») à cathode « chaude », alimentée en courant continu. Sa puissance est limitée à environ 40 kW ; elle a été conçue au laboratoire SPCTS.

Amorcé par une décharge haute fréquence et haute tension (plusieurs kHz - 6000 à 10000 V), un arc électrique éclate entre la cathode thermoémissive en tungstène et une tuyère anode concentrique en cuivre (Figure 69). Le principe de fonctionnement a été décrit au paragraphe I.5.1 (Figure 19). La cathode constituée d'une pointe en tungstène, dopée au thorium afin d'abaisser le travail d'extraction des électrons, ne permet pas l'utilisation de gaz oxydant ou d'hydrocarbures. Les deux électrodes sont refroidies par circulation d'eau (13 L/min) sous haute pression (> 1,5 MPa).

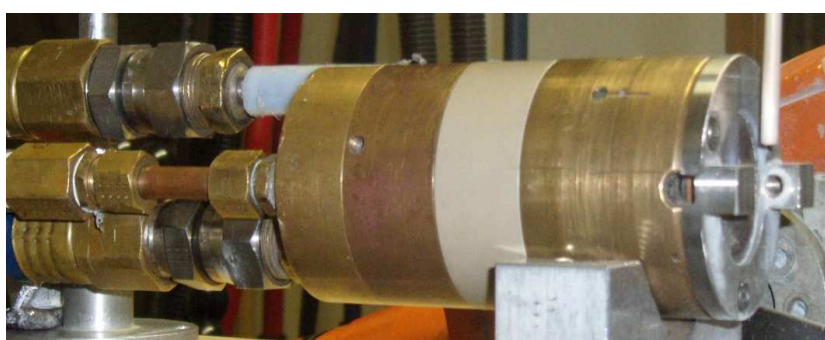


Figure 68 : Torche à plasma d'arc non transféré à cathode chaude



Figure 69 : Jeu d'électrodes : l'anode en haut et la cathode en bas

Le fonctionnement d'une torche à plasma est caractérisé par la tension moyenne de l'arc (U en Volts), qui dépend fortement du courant d'arc (I en A), de la composition et du débit de

gaz plasmagène (D en kg/s) et de la géométrie de la tuyère, en particulier de son diamètre intérieur (d_t en mm).

Sa puissance thermique (P_{th} : relation (18)) et son rendement thermique (η : relation (19)) peuvent être calculés à partir de la puissance électrique qui lui a été fournie (P_{el} : relation (16)) et des pertes thermiques ($P_{e_{th}}$: relation (17)) dans le circuit de refroidissement.

$$P_{el} = U \cdot I \text{ (en W)} \quad (16)$$

$$P_{e_{th}} = \text{débit}_{eau} \cdot C_{p_{eau}} \cdot \Delta T \text{ (en W)} \quad (17)$$

où $C_{p_{(eau)}}$ est la capacité calorifique de l'eau, ΔT la différence de température entre la sortie et l'entrée du circuit de refroidissement de la torche et débit_{eau} le débit d'eau du circuit de refroidissement.

$$P_{th} = P_{el} - P_{e_{th}} \text{ (en W)} \quad (18)$$

$$\eta = P_{th} / P_{el} \text{ (en \%)} \quad (19)$$

L'enthalpie massique du jet de plasma (E_m) est calculée comme le rapport de la puissance thermique à la masse de gaz plasmagène.

$$E_m = P_{th} / D \text{ (en } \frac{J}{kg} \text{)} \quad (20)$$

Pour différentes compositions de gaz, les variations de la tension d'arc et de l'enthalpie massique en fonction du courant d'arc sont illustrées sur la Figure 70.

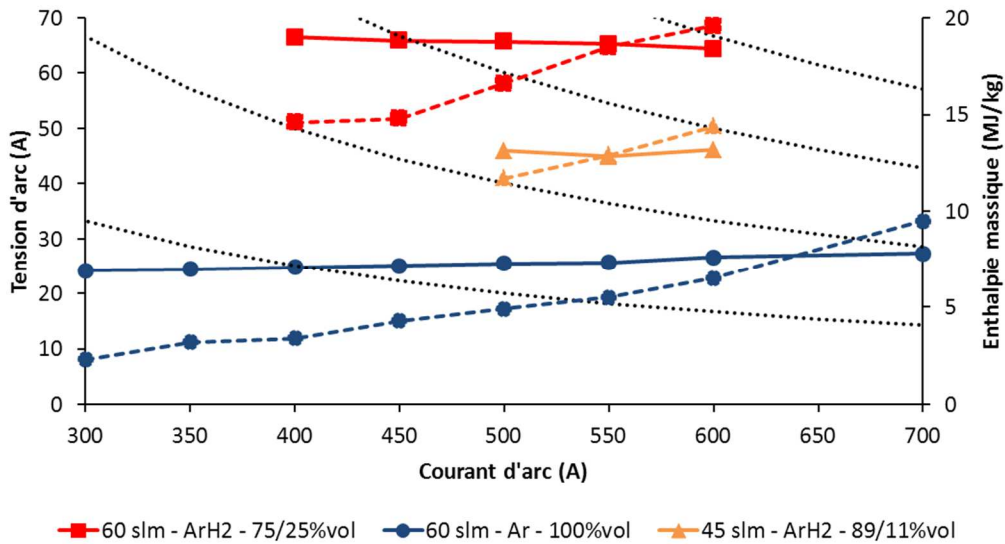


Figure 70 : Variation de la tension d'arc et de l'enthalpie massique en fonction du courant d'arc, pour différentes compositions et débit du gaz plasmagène (diamètre de tuyère : 8 mm)

II.3.3. Obstacles techniques et scientifiques

Néanmoins, plusieurs obstacles techniques et scientifiques peuvent se présenter et compliquer la purification d'une poudre de silicium par le procédé développé :

- 1) La finesse des particules de poudre et leur agglomération affectent la distribution de la poudre et son injection dans le jet de plasma. Cela se traduit par un colmatage des tuyaux de convoyage et un faible débit de matière.
- 2) Pour assurer l'injection radiale des particules dans le jet de plasma, il est nécessaire de leur donner, à l'aide du gaz vecteur, une quantité de mouvement suffisante pour vaincre celle du plasma. Pour les particules de silicium (2330 kg/m^3) de diamètre inférieur à $10 \text{ }\mu\text{m}$, cela requiert un débit de gaz porteur très élevé qui perturbe le jet de plasma. Si la vitesse d'injection radiale est insuffisante, les particules peuvent « rebondir » sur le jet de plasma ou ne séjourner que dans les zones périphériques du jet. Par ailleurs, les particules légères sont fortement accélérées dans le jet de plasma, ce qui limite leur temps de séjour.
- 3) Les temps de séjour relativement courts (de l'ordre de la milliseconde) des particules dans les zones chaudes du plasma peuvent limiter les mécanismes de purification par réaction chimique, comme la carbothermie.
- 4) Malgré une température de fusion assez basse (1414°C) en comparaison avec les céramiques (2715°C pour la zircone ZrO_2 , par exemple), le silicium a une chaleur spécifique élevée (à 25°C , $700 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ contre $450 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour ZrO_2) et une enthalpie de fusion importante ($50,5 \text{ kJ/mol}$ contre 4 kJ/mol pour ZrO_2). Défini par Debout [272], le critère de difficulté de fusion (ou DDF : degré de difficulté de fusion) permet de comparer la difficulté de fondre un matériau dans un jet de plasma thermique. Il dépend de la chaleur spécifique (C_p), de la température de fusion (T_f), de la chaleur latente de fusion (L_f) et de la densité du matériau (ρ) selon l'équation suivante :

$$DDF = \frac{m * C_p * (T_f - T_0) + mL_f}{\rho^{1/2}} \text{ en } \text{J} \cdot \text{m}^{3/2} \cdot \text{kg}^{-1/2} \quad (21)$$

La densité du matériau est introduite dans ce critère comme une indication du temps de séjour des particules.

Le DDF du silicium ($\sim 55\,000$) est presque deux fois plus important que celui de la zircone ($\sim 33\,000$) et relativement proche de celui de l'alumine ($\sim 62\,000$). Des matériaux métalliques comme le fer ou l'aluminium présentent des DDF égaux respectivement à $10\,000$ et à $18\,000$. D'après ce critère, le silicium est donc un matériau difficile à fondre dans un jet de plasma.

- 5) La viscosité dynamique du silicium liquide (0,49 mPa.s) est plus faible que celle de l'eau à température ambiante (1 mPa.s). Aussi faut-il limiter les vitesses de l'écoulement près du creuset afin d'éviter des éjections du silicium liquide contenu dans le creuset. Il est donc nécessaire de maintenir une certaine distance entre le creuset et la sortie de la torche, où les vitesses de gaz sont les plus élevées. En revanche, si le creuset est trop éloigné, l'écoulement gazeux ne sera plus suffisamment chaud pour maintenir le silicium en fusion.

II.3.4. Démarche de l'étude

L'étude de la purification de poudre de silicium oxydé dans le procédé plasma décrit ci-dessus a été menée selon une double approche numérique et expérimentale. L'objectif de l'étude est, d'une part, de valider la potentialité de purification du silicium pulvérulent par plasma thermique et d'autre part, de mieux comprendre l'influence des conditions opératoires sur cette purification. La stratégie adoptée pour ces travaux de thèse est résumée dans le logigramme schématisé sur la Figure 71.

Dans un premier temps, la géométrie du dispositif torche-prolongateur-creuset ainsi que les conditions opératoires du procédé ont été définies par une approche numérique (Chapitre n°3). Celle-ci a consisté (i) à simuler l'écoulement d'un jet de plasma à partir de la sortie de tuyère de la torche à l'aide d'un code de calcul de mécanique des fluides de type CFD (Computational Fluid Dynamics) et (ii) par une approche lagrangienne, le traitement cinématique et thermique des particules injectées dans le jet de plasma. Le confinement du jet par un « prolongateur » chaud, les conditions plasma et certains paramètres géométriques de la configuration expérimentale ont été particulièrement étudiés pour comprendre leur influence sur l'écoulement plasma (en particulier la vitesse de l'écoulement près du creuset), sur la température du creuset et sur le traitement thermique des particules de silicium. Au préalable à cette étude, dans le but de choisir les paramètres numériques (modèles de turbulence et de rayonnement, maillage...), les hypothèses du modèle développé ont été validées en comparant les résultats des calculs à des mesures expérimentales.

Dans un second temps, en se basant notamment sur les conclusions de l'étude numérique, l'étude expérimentale de la purification de déchets de silicium (Chapitre n°4) a été menée afin de qualifier et quantifier l'effet physico-chimique du traitement plasma sur la matière entrante et d'orienter les axes de développement, en vue de la conception éventuelle d'un pilote préindustriel. Cette étude expérimentale a été divisée en quatre phases : (1) étude de la 1^{ère} étape du procédé (traitement en vol dans le jet de plasma) à partir de particules d'une poudre de silicium pré-oxydée dans des conditions connues puis (2) à partir de déchets de silicium oxydé, (3) étude de la 2^{ème} étape du procédé (fusion de silicium dans un creuset chaud) et enfin, (4) étude du procédé complet pour différents déchets de silicium.

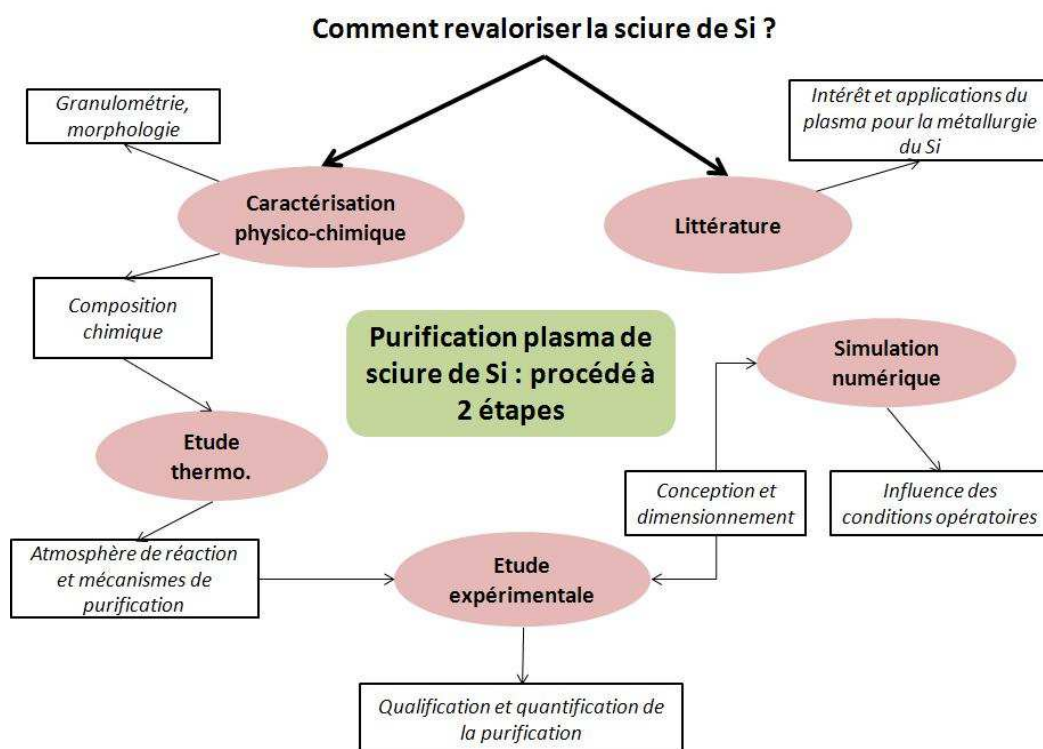


Figure 71 : Logigramme présentant la stratégie expérimentale

Chapitre III. Etude numérique

Dans la littérature [273], les modèles d'écoulement de plasma thermique considèrent généralement le jet comme un mélange de gaz non réactif, à l'équilibre thermodynamique local et optiquement mince. Les domaines de calcul sont généralement en 3D ou 2D axisymétrique, le régime d'écoulement stationnaire et la turbulence représentée par des modèles basés sur le moyennage temporel des équations de Navier-Stokes pour toutes les échelles de turbulence (modèles de type RANS : Reynolds Averaged Navier-Stokes), souvent par le modèle $k-\epsilon$. Les modèles hors équilibre thermodynamique et chimique et les modèles instationnaires sont essentiellement utilisés pour modéliser le comportement dynamique de l'arc électrique à l'intérieur de la torche et son interaction avec les électrodes [166].

Dans notre étude, la conversion de l'énergie électrique en énergie thermique à l'intérieur de la torche est modélisée, en régime stationnaire, à l'aide d'un terme source de puissance volumique dans l'équation de l'énergie [274]. Ce modèle permet d'obtenir de façon simple les champs moyens de l'écoulement à partir des principaux paramètres opératoires de la torche. Le traitement cinématique et thermique des particules est traité par un suivi lagrangien d'entités considérées sphériques et de température homogène.

Les simulations numériques sont utilisées dans ce travail de thèse comme un support pour mieux comprendre le fonctionnement du procédé en fonction de ses paramètres opératoires et pour dimensionner le banc d'essais. Elles ont été réalisées à l'aide du code de mécanique des fluides (CFD : Computational Fluid Dynamics) FLUENTv13. FLUENT® est un code de calcul sous licence commerciale basé sur la méthode des volumes finis. Il permet de modéliser des écoulements incompressibles ou compressibles, stationnaires ou instationnaires, laminaires ou turbulents et de prendre en compte des phénomènes divers tels que les réactions chimiques, les échanges radiatifs ou encore les écoulements multiphasiques. Enfin, le traitement cinétique et thermique de particules ou de gouttelettes peut être étudié à partir d'une approche lagrangienne.

Après avoir été validé à partir de données expérimentales extraites de la littérature, le modèle a été utilisé pour étudier l'influence des conditions opératoires de la torche à plasma, du confinement du jet de plasma par un prolongateur en graphite et des paramètres géométriques du banc d'essais sur :

- l'écoulement gazeux et plus particulièrement, l'entraînement du gaz périphérique dans le jet de plasma. Cet entraînement conditionne le refroidissement du jet ainsi que sa teneur en oxygène dans la zone de traitement des particules,
- le traitement cinétique et thermique des particules de silicium. En particulier ont été étudiés (1) les vitesses des particules, (2) leur temps de séjour dans les zones chaudes de l'écoulement, (3) la fraction fondue et (4) la fraction vaporisée des

particules de silicium. Ce dernier paramètre peut être relié à l'évaporation en surface des particules et donc à la purification du déchet de silicium. L'évaporation partielle des particules est recherchée : environ 40% de la matière brute pour la sciure I1-0 (voir paragraphe II.1.4),

- les vitesses du gaz à proximité du fond du creuset. Celles-ci doivent être minimisées afin d'éviter à la fois l'entraînement des particules traitées par l'écoulement hors du creuset et l'éjection d'une partie du bain de silicium liquide, dont la viscosité est comparable à celle de l'eau à température ambiante [275],
- les températures du creuset. Elles doivent être proches de la température de fusion du silicium (1414°C) pour maintenir le silicium en phase liquide.

III.1. Description du modèle

III.1.1. Ecoulement plasma

a. Hypothèses du modèle

Les principales hypothèses considérées pour la modélisation de l'écoulement plasma sont les suivantes :

- ➔ *Milieu continu* : Le libre parcours moyen des molécules (de l'ordre de $7 \cdot 10^{-6}$ m à 12 000 K) est très inférieur aux dimensions des mailles du domaine d'étude (10^{-4} m). Les grandeurs caractéristiques de l'écoulement (température, vitesse, masse volumique) peuvent être considérées comme continues dans l'ensemble du domaine d'étude.
- ➔ *Le jet de plasma est un fluide de type Newtonien* : La relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de déformation est considérée linéaire et la constante de proportionnalité est la viscosité du fluide. Cette hypothèse est en général valable pour les gaz ; elle permet de décrire le mouvement du fluide à partir des équations de Navier-Stokes [276].
- ➔ *Le plasma est à l'équilibre thermodynamique local (ETL)* : Cette hypothèse est valable dans la colonne d'arc à l'intérieur de la torche et dans le cœur du jet de plasma ; des écarts à l'ETL peuvent se manifester à proximité des électrodes et dans la périphérie du jet où les gradients de température en particulier sont plus importants. Cependant, l'hypothèse de l'ETL est généralement admise pour les écoulements de plasma à la pression atmosphérique.
- ➔ *Le plasma est optiquement mince* [277] et supposé comme un milieu gris. L'indice de réfraction est considéré égal à 1 et la réflexion est de type diffuse (milieu opaque),
- ➔ *Les phénomènes de démixtion et de réaction chimique* entre les espèces gazeuses du plasma et les espèces gazeuses de l'atmosphère environnante ne sont pas pris en compte. A partir des propriétés tabulées de chacun des gaz, des lois de mélange

peuvent donc être utilisées pour estimer les propriétés thermodynamiques et de transport du mélange gazeux.

- ➔ *L'influence des vapeurs métalliques, provenant des électrodes (érosion) ou de l'évaporation des particules, sur les propriétés thermodynamiques et de transport du gaz plasma est négligée.*
- ➔ *L'écoulement est compressible* : la loi des gaz parfaits multi-espèces est corrigée en fonction de la température pour tenir compte des phénomènes de dissociation.
- ➔ *L'écoulement est stationnaire et turbulent.*

b. Equations de conservation

La modélisation du jet de plasma et de son mélange avec l'air ambiant repose sur la résolution des équations de conservation de la mécanique des fluides et de la thermique pour un mélange multi-espèces, assimilé à un milieu continu. Ces équations de conservation s'expriment en grandeurs instantanées par :

- Conservation de la masse ou équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \nabla \cdot (\rho \vec{v}) \quad (22)$$

où ρ est la masse volumique du mélange. Le terme du membre de droite correspond au transport de la matière où \vec{v} est le vecteur vitesse.

- Conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) = - \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) - \nabla p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (23)$$

où le premier terme du membre de droite correspond au transport convectif, le deuxième terme aux forces de pression (p est la pression statique), le troisième terme aux contraintes visqueuses ($\bar{\tau}$ est le tenseur des contraintes qui est fonction de la viscosité dynamique μ), le quatrième terme à la force gravitationnelle (\vec{g} est le vecteur de gravité), et le dernier terme \vec{F} aux forces extérieures.

- Conservation des espèces Y_i :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_i) = - \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) - \nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i \quad (24)$$

où le premier terme du membre de droite correspond à la convection (Y_i est la fraction massique de l'espèce i), le deuxième terme à la diffusion des espèces (J_i est le flux de diffusion des espèces), le

terme source R_i au taux de production d'espèce i par réaction chimique (supposé nul dans cette étude) et le terme S_i de changement de phase.

- Conservation de l'énergie : r

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h_s) = -\nabla \cdot ((\rho h_s)\vec{v}) - \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + S_h \quad (25)$$

où le premier terme du membre de droite correspond au transport convectif, le deuxième aux phénomènes de conduction (κ est la conductivité thermique du mélange) et le dernier terme S_h est un terme source.

h_s est l'enthalpie spécifique (J/kg) définie par la relation suivante :

$$h_s = e + \frac{p}{\rho} \quad (26)$$

où e est l'énergie interne par unité de masse (J/kg)

Dans notre étude, la conversion de l'énergie électrique en énergie thermique pour la génération du plasma par effet Joule dans l'arc électrique, est représentée par un terme source volumique S_h (W/m³), dans la chambre d'arc. Cette méthode ne tient pas compte des phénomènes électromagnétiques à l'intérieur de la torche mais simplifie considérablement la résolution des équations (pas de couplage entre les équations de Navier-Stokes et celles de l'électromagnétisme) et réduit les temps de calcul.

c. Modèle de turbulence

Si le nombre de Reynolds de l'écoulement reste faible dans la torche (~1000), il augmente rapidement en sortie de torche en périphérie du jet (~9000). Alors que le cœur du jet reste laminaire, la turbulence se développe en périphérie du jet du fait des différences de vitesse et de densité (rapport d'environ 1/55) entre le jet de plasma et le gaz environnant froid. Par ailleurs, les fluctuations du jet, engendrées par le déplacement du pied d'arc anodique, amplifient les phénomènes turbulents. Lorsque l'arc opère dans le mode « coupure-réamorçage » (restrike mode), le jet se présente sous la forme d'alternances de bouffées « chaudes » et de bouffées « froides » (Figure 72).

Le modèle de turbulence doit permettre d'estimer l'entraînement de l'air ambiant dans le jet de plasma pour modéliser ensuite de façon réaliste le traitement des poudres injectées. Le nombre de cellules nécessaires à la résolution de la plus petite échelle de tourbillon (échelle de Kolmogorov) est proportionnelle au nombre de Reynolds selon l'expression $Re^{3/4}$. Il peut aussi être estimé à partir de la viscosité cinématique et de la dissipation d'énergie cinétique turbulente par l'expression $(\nu_t^3/\epsilon)^{0.25}$.

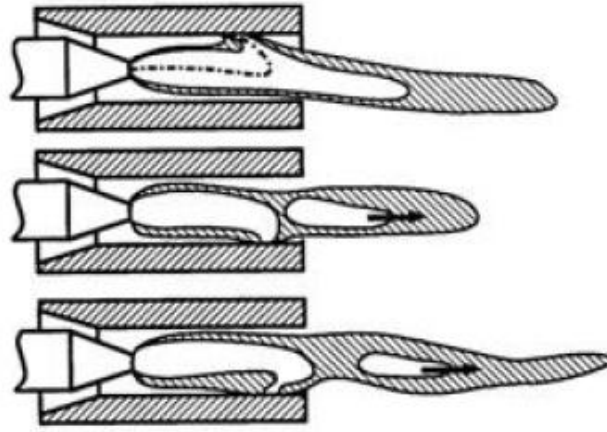


Figure 72 : Coupure et réamorçage du pied d'arc avec émission de bouffées de plasma [278]

Pour les jets de plasma d'arc, l'étendue de la gamme de nombre de Reynolds se traduit par des tailles de structures turbulentes très différentes. Si les structures les plus larges sont facilement résolues par discrétisation des équations de conservation du fluide sur un maillage raisonnablement fin, la résolution des plus petites structures dont la taille est d'autant plus petite que le nombre de Reynolds est élevé, nécessiterait des maillages extrêmement fins (~ 20 millions de cellules) conduisant à des temps de calcul prohibitifs et faisant appel à des ressources de calcul conséquentes. Aussi, les grandes échelles sont-elles résolues par la discrétisation des équations de conservation sur le maillage tandis que les petites échelles sont généralement modélisées par deux approches (modèle de sous-maille) : RANS ou LES.

La première approche, « RANS » (Reynolds Averaged Navier Stokes) est basée sur la décomposition des grandeurs instantanées en la somme de moyennes temporelles (\bar{u}) et d'un terme fluctuant (u') instantanées ($u(t,r) = \bar{u}(t,r) + u'(t,r)$) dans les équations de conservation qui se traduisent par des termes correspondant aux phénomènes diffusifs d'espèces, de quantité de mouvement et d'énergie liés aux fluctuations turbulentes. Cette approche nécessite que le temps caractéristique du système soit supérieur de quelques ordres de grandeurs à celui de la turbulence, sans quoi le modèle filtre les structures turbulentes. Deux types de modèles qui diffèrent par leur ordre de fermeture se distinguent :

- les modèles de type k- ϵ ou k- ω : Ils correspondent à une fermeture au premier ordre. Ce sont des modèles à deux équations de transport portant sur l'énergie cinétique turbulente ($k_{ij} = (1/2)\overline{u'_i u'_i}$) et son taux de dissipation ϵ . Ils s'appliquent à de la turbulence isotrope et font appel à la notion de viscosité cinématique turbulente μ_t , reliée à k et à ϵ par l'expression suivante (27) :

$$\mu_t = \rho \cdot C_\mu \cdot \frac{k^2}{\epsilon} \quad (27)$$

- le modèle de transport des tensions de Reynolds (Reynolds Stress Model, RSM). Il correspond à une fermeture au second ordre et est basé sur la résolution de huit équations de conservation portant sur l'énergie cinétique turbulente, sa dissipation et les six équations de transport des tensions de Reynolds ($R_{ij} = \overline{u_i' u_j'}$). Ce modèle, plus lourd numériquement, permet de lever l'hypothèse de viscosité turbulente et donc d'isotropie en prenant en compte l'orientation des structures turbulentes et leur mécanisme de transport. Il nécessite de considérer des maillages relativement fins.

La deuxième approche, « LES » (Large Eddy Simulation) est une méthode déterministe de simulation de la turbulence pour laquelle les grandes échelles turbulentes qui transportent la plus grande partie de l'énergie sont résolues à partir du maillage tandis que les petites échelles dissipatives plus universelles sont modélisées par un modèle de sous maille par le biais d'une viscosité turbulente μ_t . Les équations de conservation de l'écoulement sont filtrées naturellement par la discrétisation selon la méthode des volumes finis. La différence essentielle de cette approche par rapport à l'approche RANS est que la viscosité turbulente μ_t représente la dissipation due à la partie non-résolue tandis que dans le modèle k- ϵ elle représente la dissipation de tout le spectre.

Dans cette étude, plusieurs modèles ont été testés et les résultats numériques ont été comparés aux mesures expérimentales dans le but de déterminer le modèle de turbulence le mieux adapté au jet de plasma. Toutefois, en raison de coûts de calculs assez importants pour l'approche LES, seuls les modèles de type RANS de fermeture de premier ordre, comme par exemple les modèles k- ϵ (Launder et Sharma [279], RNG [280], k- ω (Standard [281] et SST [282]) ont été utilisés. Ils sont décrits plus en détail en Annexe 2.

d. Intégration du rayonnement

La contribution du rayonnement dans l'équation de l'énergie peut être considérée négligeable dans le cas d'un écoulement plasma libre (<9000 K) [283], il est cependant indispensable d'intégrer les échanges radiatifs dès que des domaines solides constitués d'un matériau fortement émissif, comme le graphite, sont intégrés dans le domaine de calcul. Selon la qualité du matériau, l'émissivité du graphite est comprise entre 0,7 et 0,98, ce qui signifie que jusqu'à 98% de l'énergie absorbée peut être réémise par rayonnement. Lorsque les échanges radiatifs sont négligés, les températures des pièces solides sont largement surestimées.

Le modèle « aux ordonnées discrètes » (DO) [284] a été choisi pour prendre en compte les échanges radiatifs afin de simuler le refroidissement du plasma par rayonnement, l'absorption du rayonnement par le graphite et la réémission partielle du rayonnement absorbé vers les autres parois ou frontières du domaine. Ce modèle correspond à la résolution d'une

équation de transport de l'intensité radiative I_r (W/m^3) en discrétisant l'espace en différents faisceaux (angles solides) qui sont chacun associé avec une direction \vec{s} dans un plan (x,y,z) :

$$\nabla \cdot (I_r(\vec{r}, \vec{s}) \vec{s}) + (\alpha + \sigma_s) I_r(r, \vec{s}) = \alpha n_r^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I_r(\vec{r}, \vec{s}') \phi(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega' \quad (28)$$

où s est la distance parcourue, α le coefficient d'absorption, n_r l'indice de réfraction, σ_s le coefficient de diffusion, σ la constante de Stefan-Boltzmann, T la température locale, I l'intensité radiative en fonction des coordonnées cartésiennes dans le plan notée r et de direction \vec{s} , ϕ la fonction de phase de diffusion qui décrit l'atténuation du rayonnement lors de sa diffusion et Ω' l'angle solide,

Le modèle « DO » résout autant de fois l'équation de transport qu'il y a de direction \vec{s} . Pour ce modèle, le plasma est considéré comme optiquement mince et comme un milieu gris pour lequel la loi de Kirchhoff s'applique, c'est-à-dire, qu'à l'équilibre thermique, les flux d'émission et d'absorption sont égaux, pour chaque fréquence et dans chaque direction. Les coefficients d'émissivité et d'absorption sont donc considérés égaux. Dans la littérature [273], cette hypothèse est admise comme suffisante pour représenter les échanges radiatifs dans les zones les plus chaudes.

e. Propriétés thermodynamiques et de transport

o Pour les fluides :

Les propriétés thermodynamiques et de transport des gaz (argon, air et mélange argon-hydrogène (75-25%vol)) sont calculées avec des lois de mélange, à partir des propriétés de chacun des gaz tabulées en fonction de la température jusqu'à 25 000 K : capacité thermique, enthalpie, viscosité, conductivité thermique et coefficient d'émissivité nette. Les propriétés des gaz sont extraits des travaux d'Aubretton et d'Elchinger [285][286][287] dont les calculs sont basés sur l'approximation de la solution de l'équation de Boltzmann par la méthode de Chapman-Enskog [288] pour un plasma en équilibre thermodynamique en fonction de la température.

Pour un écoulement compressible, la masse volumique (ρ) du mélange de gaz, la pression (p), la température (T), la masse molaire du gaz i (M_i) et sa fraction massique (Y_i) sont reliées par la loi d'état des gaz parfaits selon l'équation :

$$\rho(T, p) = \frac{p}{RT \sum_i Corr \frac{Y_i}{M_i}} \quad (29)$$

Le coefficient de correction « Corr_i » prend en compte les phénomènes de dissociation relatifs à chaque gaz (indice i) et permet une relation bijective entre la pression et la masse volumique.

La chaleur spécifique et l'enthalpie massique sont calculées comme la somme des propriétés des deux espèces du mélange pondérées par la fraction massique de chaque espèce i et n étant le nombre total d'espèces mélangées ($n = 2$ dans le cas du mélange étudié) :

$$C_p(T) = \sum_i C_{p(i)}(T) \cdot Y_i \quad \text{et} \quad H_p(T) = \sum_i H_{p(i)}(T) \cdot Y_i \quad (30) \quad \text{et} \quad (31)$$

La viscosité dynamique du mélange μ_{mix} est déterminée à l'aide de la loi de mélange de Wilke [289] :

$$\mu_{mix}(T) = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i(T)}{1 + \frac{1}{x_i} \sum_{j=1, j \neq i}^n x_j \phi_{ij}} \quad (32)$$

où le coefficient ϕ_{ij} dépend de la pression, de la température et des intégrales de collisions entre les différents atomes, μ_i est la viscosité de l'espèce i et x_i sa fraction molaire.

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \times \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-1/2} \quad (33)$$

où M_i est la masse molaire de l'espèce i ,

La conductivité thermique κ du mélange est estimée à partir de la relation de Mason et Saxena [290] :

$$k_{mix}(T) = \sum_{i=1}^n k_i \left[1 + \sum_{j=1, j \neq i}^n A_{ij} \frac{x_j}{x_i} \right]^{-1} \quad (34)$$

où le coefficient A_{ij} dépend de la pression, de la température et des intégrales de collisions entre les différents atomes.

$$A_{ij} = \frac{1,065}{\sqrt{8}} \times \left[1 + \left(\frac{\kappa_i}{\kappa_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right]^2 \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-1/2} \quad (35)$$

Le coefficient d'absorption (α en m^{-1}) du gaz est calculé à partir du rapport de l'émission radiative nette (ϵ en W/m^3) du gaz au flux émis par un corps noir à la même température:

$$\alpha = \frac{\epsilon}{\sigma^* T^4} \quad (36)$$

où T est la température du gaz et σ la constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$)

Bien que le calcul du coefficient d'absorption par cette méthode ne soit pas pleinement satisfaisant, il permet de tenir compte du rayonnement de manière assez simple. Le coefficient

d'émission net radiatif (W/m^3) est calculé selon la méthode de Lowke [291]. Elle consiste en un bilan de puissance « nette » sur le volume d'une sphère supposée isotherme et tient compte de l'émission locale et de l'absorption du rayonnement provenant des autres points du gaz. Le coefficient d'émission net radiatif du mélange utilisé (Ar-H_2) est issu des travaux de Cressault [292][293][294].

- Pour les domaines « solides » :

Les propriétés du graphite qui constitue le prolongateur et le creuset sont résumées dans le Tableau 15 et la Figure 73.

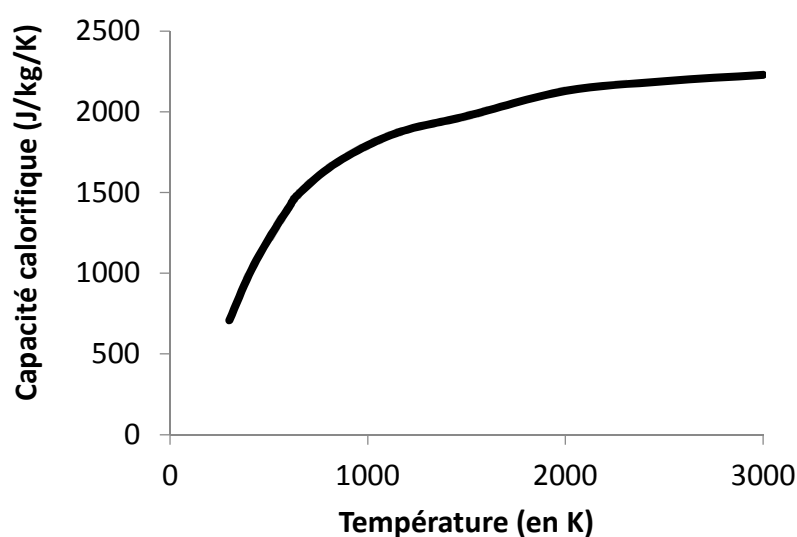


Figure 73 : Variation de la capacité thermique du graphite avec la température [295]

La conductivité thermique a été supposée constante en fonction de la température, bien qu'elle diminue avec la température. Cette hypothèse a été choisie à cause de la difficulté de connaître l'orientation de la structure du graphite du prolongateur et du creuset. Les propriétés physiques de ce matériau, et en particulier sa conductivité thermique, sont fortement anisotropes à cause de sa structure en feuillets : $\kappa_x = 5,7 \text{ W/m/K}$ et $\kappa_y = 1950 \text{ W/m/K}$ à température ambiante et $\kappa_x = 1,1 \text{ W/m/K}$ et $\kappa_y = 357 \text{ W/m/K}$ à 1500 K où x et y sont respectivement les directions perpendiculaire et parallèle aux plan des feuillets.

Propriétés	Valeur	Propriétés	Valeur
Densité	2200 kg/m ³	Coefficient d'émission	0,8-0,95
Conductivité thermique	240 W.m ⁻¹ .K ⁻¹		

Tableau 15 : Propriétés du graphite [295]

f. Méthodes numériques

La résolution des équations de conservation de la mécanique des fluides (Navier-Stokes, énergie, espèces, turbulence, ...) dans le code de calcul Fluent v13 est basée sur la discrétisation des équations suivant la méthode des volumes finis à partir d'un maillage structuré ou non.

Pour la discrétisation en espace, un schéma du premier ordre (Upwind) a été utilisé dans la mesure où les cellules des maillages hexaédriques créés sont généralement alignées avec l'écoulement et où les calculs divergeaient avec un schéma de discrétisation du second ordre.

Avec l'algorithme à « ségrégation » (ou découplé), comme le solveur SIMPLE (« Semi-Implicit Algorithm for Pressure-Linked Equations ») développé par Patankar [296], l'équation de mouvement est d'abord résolue pour estimer un champ de vitesse, à partir des conditions initiales (champ de pression, propriétés du fluide). Puis, la résolution de l'équation de masse permet la correction du champ de pression, à partir duquel les champs de vitesse sont recalculés. Les équations de conservation de l'énergie, des espèces et les équations de turbulence sont finalement résolues. La distribution en enthalpie permet de remonter aux champs de température, à partir desquels les propriétés du fluide sont redéfinies. L'algorithme est répété jusqu'à la convergence des calculs.

Avec l'algorithme « couplé » basé sur la pression [297], l'équation de quantité de mouvement et celle de la masse sont résolues simultanément pour obtenir le couplage vitesse-pression. Dans cette étude, les calculs ont été résolus à l'aide du solveur couplé basé sur la pression ; puisqu'il est bien adapté aux écoulements compressibles.

Les stabilités des résidus, des profils de température et de vitesse du fluide et des températures des domaines solides (creuset, prolongateur) ont été choisies comme critère de convergence.

g. Domaine d'étude

Pour réduire les temps de calcul et ainsi augmenter le nombre de cas d'études, le domaine de calcul a été défini en 2 dimensions, axisymétrique selon l'axe de la torche.

Présenté sur la Figure 74, ce domaine comporte plusieurs sous-domaines :

(1) Un sous-domaine correspondant à l'intérieur de la tuyère avec une zone (en rouge) correspondant à la zone d'apport thermique de l'arc électrique par effet Joule. Il est représenté par un terme source (W/m^3) dans l'équation de l'énergie (terme S_h de l'équation (25)). Le gaz plasmagène entrant est chauffé dans la zone de puissance (en jaune) puis se refroidit au contact de l'anode-tuyère refroidie (en bleu). Les échanges fluide-paroi anodique sont représentés par une condition de flux thermique imposé.

(2) Un domaine externe correspondant à l'atmosphère de la chambre du procédé plasma dans lequel le jet de plasma se développe et les particules sont traitées,

(3) Et deux zones solides (prolongateur et creuset) constituées de graphite et situées dans le domaine externe. Certains calculs dits « en écoulement libre » ont été réalisés sans ces zones.

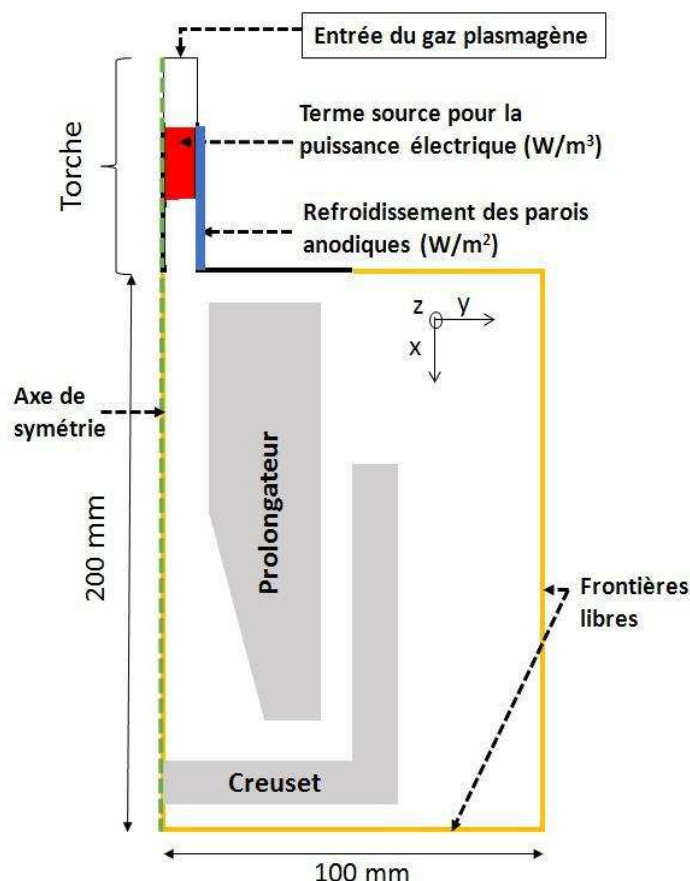


Figure 74 : Schéma du domaine de calcul

Les domaines fluides et solides sont thermiquement couplés et l'équation de conservation de la chaleur est résolue dans le domaine fluide et les domaines solides. Les maillages ont été raffinés dans les zones de forts gradients de vitesse et de température, principalement en périphérie du jet de plasma et à proximité des parois des domaines solides ; ils ont été élargis au niveau des frontières libres. Les maillages sont représentés sur la Figure 75 (écoulement libre ~ 9500 mailles) et la Figure 76 (avec prolongateur et creuset ~ 60000 mailles).

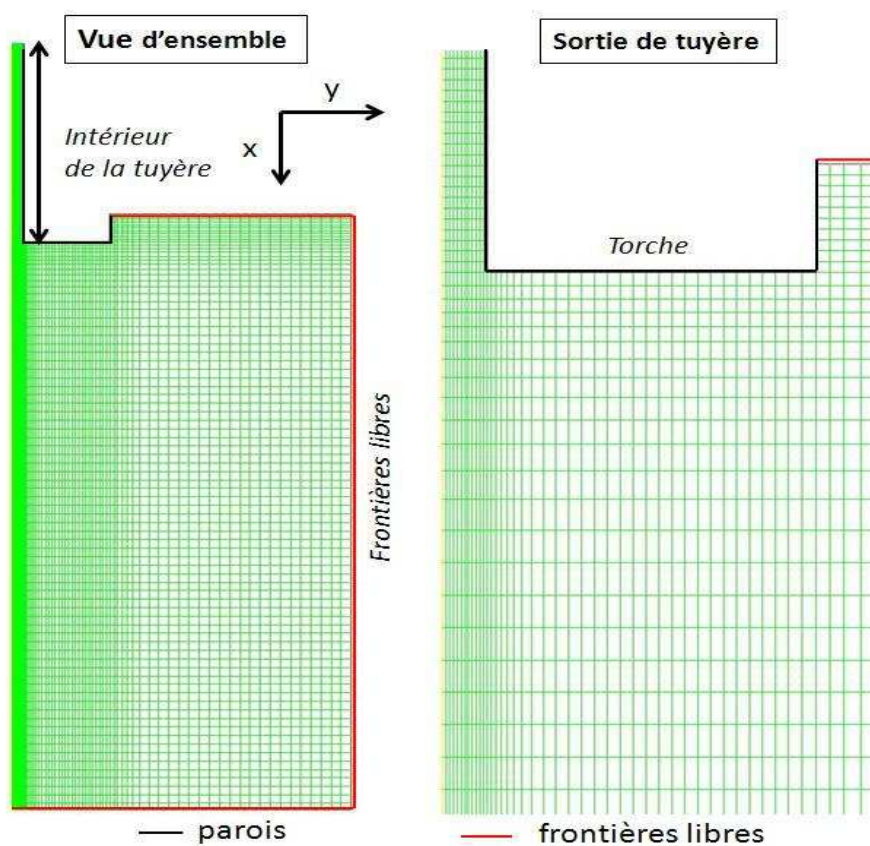


Figure 75 : Maillage 2D axisymétrique du domaine de calcul sans prolongateur (~10 000 mailles)

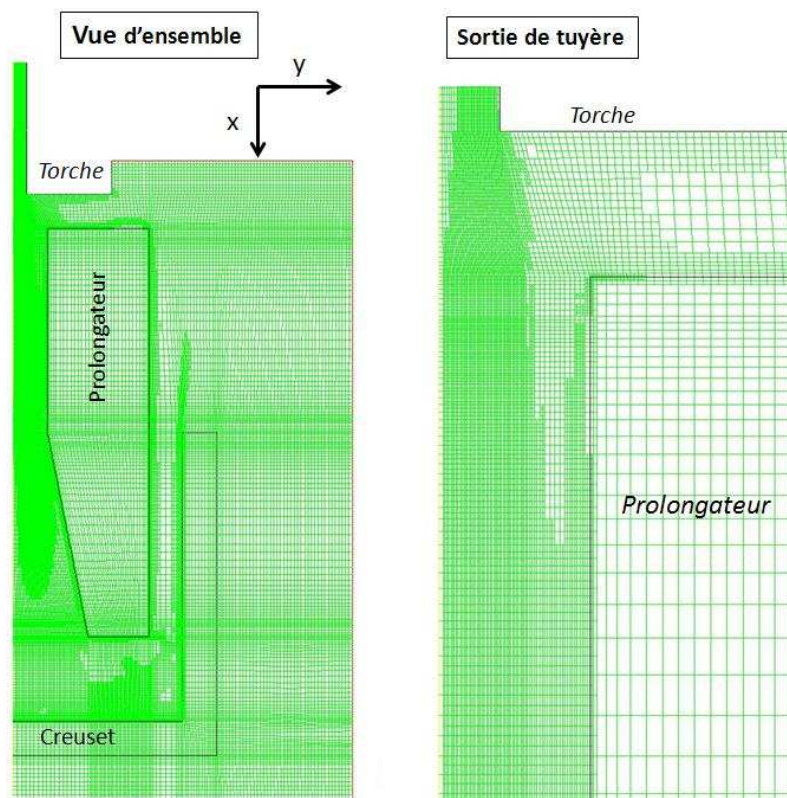


Figure 76 : Maillage 2D axisymétrique du domaine d'étude avec prolongateur (~60 000 mailles)

h. Modélisation de la formation du plasma et conditions aux limites

Une modélisation simplifiée de la formation du plasma a été adoptée ; elle permet d'obtenir des profils réalistes de vitesse et de température de gaz en sortie de tuyère en fonction des paramètres électrothermiques (le courant, la tension d'arc et son rendement thermique) de fonctionnement de la torche à plasma et de la nature et du débit des gaz plasmagènes. La génération du plasma est schématisée sur la Figure 77 par un terme source de puissance volumique (S_h dans l'équation de l'énergie) au niveau de la zone représentée en jaune.

Cette puissance volumique est égale à la puissance électrique fournie à la torche à plasma divisée par le volume de la zone de puissance :

$$P_{vol}(W/m^3) = \frac{U_{arc}(V) * I_{arc}(A)}{\pi * r^2(m^2) * h_1(m)} \quad (37)$$

où U est la tension d'arc, I le courant d'arc, h_1 la longueur de la zone de puissance et r son rayon

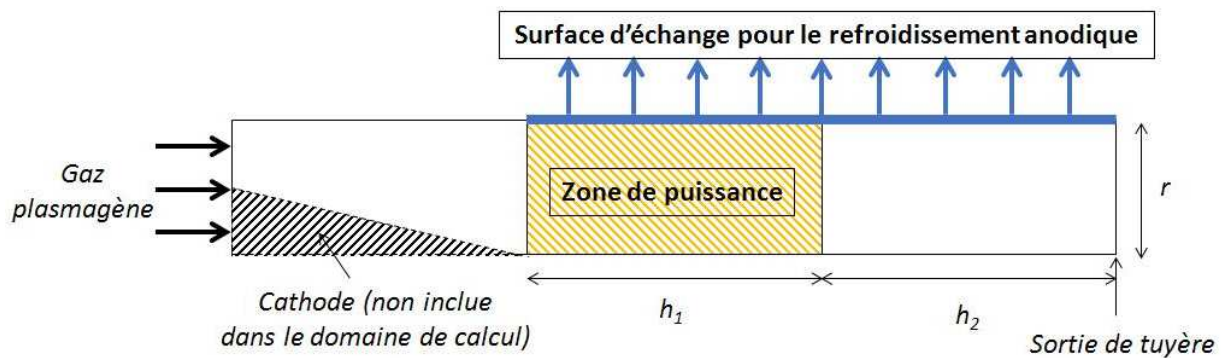


Figure 77 : Schéma explicatif du modèle simplifié de la formation du plasma

Une condition à la limite, sous forme de flux thermique surfacique (en W/m^2), est imposée sur la paroi anodique pour prendre en compte la puissance perdue dans le circuit de refroidissement de la torche. Ce flux thermique a été supposé réparti de la manière suivante : 1/3 de la puissance est dissipée dans la zone de puissance (Equation (38)) et 2/3 dans la zone avant de la tuyère (Equation (39)).

La valeur dans la condition à la limite est donnée par le rapport de la puissance perdue dans le circuit de refroidissement à la surface d'échange de la paroi anodique :

$$\frac{1}{3} * P_{surf}(W/m^2) = \frac{m_{eau}(kg/s) * C_{p_{eau}}(J/kg/K) * \Delta T(K)}{2\pi * r(m) * (h_1)(m)} \quad (38)$$

$$\frac{2}{3} * P_{surf} (W/m^2) = \frac{m_{eau} (kg/s) * C_{p_{eau}} (J/kg/K) * \Delta T (K)}{2\pi * r(m) * (h_2)(m)} \quad (39)$$

où m_{eau} est le débit d'eau de refroidissement, $C_{p_{eau}}$ la capacité thermique de l'eau, ΔT l'élévation de température de l'eau et h_2 la longueur de la surface d'échange.

Conditions aux limites :

- Pour les entrées de gaz (gaz plasmagène ou gaz porteur de poudre), une condition de type flux de masse imposé est utilisée. La température du mélange gazeux, son débit massique (kg/s), sa composition (fractions massiques correspondant à chaque espèce) ainsi que son diamètre hydraulique sont fixés. L'intensité turbulente est calculée selon la relation suivante [284] : $IT = 0,16 (Re)^{-1/8}$. Le diamètre hydraulique est considéré égal au diamètre de la tuyère.
- Aux frontières libres du domaine, une condition de type pression imposée est utilisée avec la pression statique fixée à la pression atmosphérique. La dérivée normale (à la frontière) des composantes normales et tangentielles de la vitesse est considérée comme nulle :

$$\frac{\partial v(\tau_c \text{ ou } n_c)}{\partial n} = 0 \quad (40)$$

où τ et n sont respectivement les coordonnées tangentielles et normales.

Les autres grandeurs Φ (fractions massiques des constituants, température, grandeurs turbulentes) sont calculées avec une condition de type flux nul, si l'écoulement sort du domaine :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = 0 \quad (41)$$

Si l'écoulement entre dans le domaine, la valeur aux frontières est imposée à sa valeur à l'extérieur du domaine, définies par les conditions aux limites. Le gaz entrant est soit de l'air pur à la température ambiante soit de l'argon ou un mélange d'argon-hydrogène à une température fixée (à 300 K pour un écoulement libre et à 800 K pour un écoulement confiné).

- Aux parois, la vitesse est considérée comme nulle ainsi que les dérivées normales de la pression (p) et des fractions massiques (m_i) :

$$\frac{\partial p}{\partial n} = 0 \text{ et } \frac{\partial m_i}{\partial n} = 0 \quad (42) \text{ et } (43)$$

L'énergie de turbulence k et les gradients des taux de dissipation (ε) sont considérés comme nuls aux parois.

$$k = 0, \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} = 0 \text{ ou } \frac{\partial \omega}{\partial n} = 0 \quad (44), (45) \text{ et } (46)$$

La température des parois de la torche est imposée à 300 K, puisqu'elles sont refroidies par de l'eau sous haute pression. Le coefficient d'émissivité à la paroi est considéré égal à celui de graphite, pour les parois du prolongateur et du creuset.

Un exemple de conditions opératoires de la torche et de conditions aux limites utilisées dans les calculs est donné dans le Tableau 16.

Dimensions de la torche		Paramètres de fonctionnement de la torche		Caractéristiques de fonctionnement de la torche	
Diamètre de tuyère (mm)	8	Intensité (A)	600	Tension (V)	59 V
Diamètre de l'injecteur (mm)	1,8	Débit d'argon (Nl/min)	33	Pertes thermiques (kW)	18,3
Paramètres d'injection		Débit de dihydrogène (Nl/min)	10	Enthalpie massique (J/kg)	19,1
Débit d'argon (L/min)	5			Rendement (%)	49%
Conditions aux limites pour le modèle					
Puissance volumique (Pvol en W/m³)	3,323e10	Débit de gaz plasma (en kg/s)	4,535e-4	Débit gaz porteur (Ar en kg/s)	6,75e-5
Puissance surfacique (Psurf en W/m²)	-1,796e-7	Intensité turbulente entrée torche (%)	4,3	Intensité turbulente entrée injecteur (%)	5,5
Intensité turbulente sortie (I en %)	2	Diamètre hydraulique entrée torche (Dh en mm)	8	Diamètre hydraulique entrée injecteur (Dh en mm)	1,8
Echelle de longueur turbulente de sortie (L en mm)	1	Température parois de la torche (K)	300	Pression de sortie (Pa)	101325

Tableau 16 : Un exemple de conditions opératoires de la torche et conditions aux limites pour un calcul avec prolongateur et creuset

III.1.2. Traitement des particules

a. Hypothèses et conditions aux limites

L'état thermocinétique des particules dans le jet de plasma thermique est modélisé par une approche Lagrangienne. Les principales hypothèses du modèle sont les suivantes :

- (1) Les particules sont sphériques, isotropes et homogènes.
- (2) A l'état initial, elles sont solides et leur température initiale est 300 K.
- (3) Leur température est supposée restée uniforme au cours de leur traitement.
- (4) Le degré de fusion est évalué à partir de la fraction massique fondue notée X_p , en supposant les particules thermiquement minces.
- (5) Les particules sont uniquement composées de silicium cristallin dont les propriétés sont données dans le Tableau 17.

Propriétés	Valeur		Propriétés	Etat	Valeur
Masse volumique (kg/m³)	2330		Capacité thermique (J/kg/K)	T < 1414°C	700 + 0,215.T
Température de fusion (°C)	1414			Liquide	1000
Chaleur latente de fusion	1,08.10 ⁶ J/kg	50,5.10 ³ J/mol	Conductivité thermique (W/m/K)	T < 1414°C	140 – 0,086.T
Température d'ébullition (°C)	3265			Liquide	50
Chaleur d'évaporation	13,7.10 ⁷ J/kg	384.10 ³ J/mol	Débit massique de poudre	10 g/min	

Tableau 17 : Propriétés du silicium utilisées dans le modèle

- (6) Les interactions entre les particules et leur action sur le jet sont négligées. Cette hypothèse est considérée comme valide pour des débits de poudre inférieures à 1 kg/h [298] dans les conditions de l'étude.
- (7) Les particules rebondissent lors de leurs collisions avec les parois du prolongateur, se collent aux parois du creuset et s'échappent du domaine de calcul lorsqu'elles atteignent les frontières libres.
- (8) Les tailles initiales de particules sont fixées à 5 ou 50 μm .
- (9) Injection des particules : l'ensemble de l'étude du traitement des particules a été réalisé en 2D axisymétrique, en considérant pour le traitement des particules, une injection suivant l'axe de la torche (« injection axiale » sur la Figure 78).

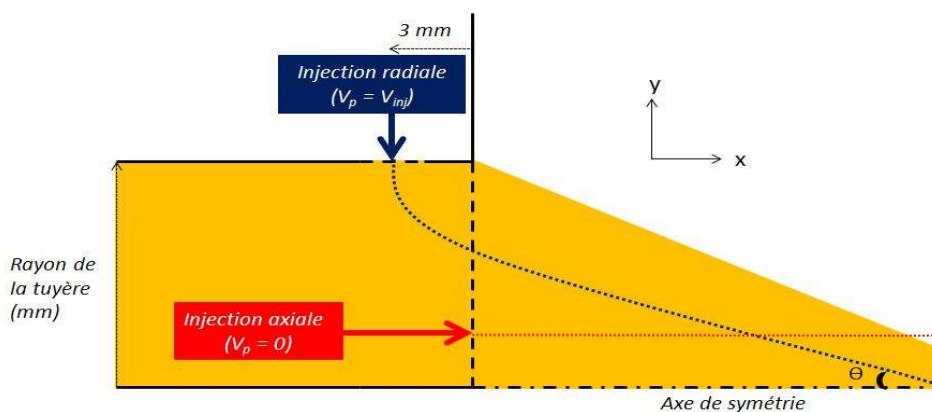


Figure 78 : Injection axiale et injection radiale de la poudre dans le jet de plasma

L'effet du gaz porteur qui refroidit localement le jet de plasma et introduit une dissymétrie du jet est donc négligé. Il faut noter que l'injection radiale des particules dans le jet de plasma induit une déviation angulaire de leur trajectoire par rapport à l'axe de la torche qui n'est pas modélisée avec l'hypothèse de l'injection axiale et donc, les champs de température rencontrés par les particules sont différents selon le type d'injection. Avec une injection radiale, la trajectoire des particules dépend en grande part de leur quantité de mouvement relativement à celle du jet de plasma ; elle est fonction de leur taille et leur vitesse d'injection. L'hypothèse d'une injection « axiale » de la poudre conduit à surestimer les températures et vitesses des particules qui pénètrent directement dans les zones les plus chaudes du jet mais elle permet d'une part, de se dispenser de l'optimisation du débit de gaz porteur et d'autre part de comparer le traitement de particules de taille différentes, en considérant qu'elles ont les mêmes trajectoires. Dans les calculs, la vitesse initiale des particules est considérée égale à 0.

(10) Pour les transferts de quantité de mouvement plasma-particules, les forces s'exerçant sur les particules sont principalement la force de traînée, la force gravitationnelle et la dispersion turbulente. La force de Basset, la force de thermophorèse et les forces électromagnétiques sont négligeables [261] et ne sont donc pas pris en compte.

(11) Inspiré par les travaux d'Abramzon [299], de Bissières [300] et de Sirigano [301], un modèle de fusion-évaporation des particules développé par Fuzet et Mariaux [302] a été implémenté dans le code calcul en tenant compte des éléments suivants :

- Les échanges de chaleur gaz-particules ont lieu essentiellement par conducto-convection dans la couche limite entourant les particules,
- Les pertes radiatives des particules sont prises en compte,
- L'effet d'évaporation sur la couche limite entourant la particule et l'effet Knudsen sont pris en compte dans les interactions particules-plasma. Pour tenir compte des variations de propriétés du gaz à travers la couche limite thermique localisée autour de la particule, la méthode intégrale de Vardelle [303] a été choisie. Les propriétés moyennes $\overline{\chi_g}$ (viscosité, conductivité thermique et masse volumique) du mélange de gaz sont ainsi intégrées entre la température du gaz hors de la couche limite (T_∞) de la particule et la température du gaz à température de la particule (T_p) :

$$\overline{\chi_g} = \frac{1}{T_\infty - T_p} \int_{T_p}^{T_\infty} \chi_g(T) \cdot dT \quad (47)$$

Ainsi, tous les nombres sans dimension sont calculés à partir de propriétés du gaz intégrées dans la couche limite (désignées par l'opérateur moyen). Par exemple pour le nombre de Nusselt $h = Nu \overline{K_g} / d_p$ où $\overline{K_g}$ est la conductivité thermique du mélange de gaz (g) moyennée dans la couche limite.

- La conduction interne des grains est négligée. Cette hypothèse est habituellement considérée comme valable lorsque le nombre de Biot, correspondant au rapport de la conductivité thermique du gaz à la conductivité thermique du matériau de la particule, est inférieur à 0,1. Pour un plasma d'argon-hydrogène à 8000 K, la conductivité thermique du gaz est égale à 0,947 W/m/K et celle du silicium liquide à 50 W/m/K : le nombre de Biot est donc inférieur à 0,1.

b. Traitement cinématique des particules

La vitesse des particules et leurs trajectoires sont calculées à partir de la loi de la dynamique de Newton. Le bilan des forces qui s'exercent sur chaque particule s'écrit :

$$m_p \frac{dv_p}{dt} = \vec{F}_d + \vec{F}_g \quad (48)$$

où m_p est la masse de la particule, v_p sa vitesse, \vec{F}_d la force de traînée et \vec{F}_g la force de gravité

Les expressions (49) et (50) permettent de calculer respectivement la force de traînée et la force de gravité.

$$F_d = -C_d \pi \frac{d_p^2}{4} \rho_\infty \frac{|v_p - v_\infty|(v_p - v_\infty)}{2} \quad (49)$$

$$F_g = m_p g \quad (50)$$

où d_p est le diamètre de la particule, v_∞ la vitesse du gaz au-delà de la couche limite, C_D le coefficient de traînée, ρ_∞ la masse volumique du gaz au-delà de la couche limite et g la pesanteur.

Le coefficient de traînée C_D est défini comme le rapport de la force de traînée qui s'exerce sur la particule par unité de surface à l'énergie cinétique de l'écoulement « vue » par la particule (équation (51))

$$C_D = \frac{F_D / \pi d_p^2}{\frac{1}{2} \rho |v_p - v_\infty|^2} \quad (51)$$

La vitesse du fluide autour de la particule influence donc le coefficient de traînée. Le régime de l'écoulement est caractérisé par le nombre Reynolds relatif à la particule (Re_p) dont l'expression est donnée par la relation (52).

$$Re_p = \frac{\bar{\rho}_g |v_p - v_\infty| d_p}{\bar{\mu}_g} \quad (52)$$

où $\bar{\mu}$ et $\bar{\rho}$ sont respectivement la viscosité et la masse volumique du gaz intégrées dans la couche limite.

Plusieurs corrélations ont été proposées pour calculer le coefficient de traînée, en fonction du nombre de Reynolds [262]. Elles sont reportées dans le Tableau 18, en fonction du régime d'écoulement.

Régime d'écoulement	Corrélation pour le calcul du C_D
$Re_p \leq 0,2$	$C_{D_f} = C_{D_0} = \frac{24}{Re_p} \quad (53)$
$0,2 \leq Re_p \leq 2$	$C_{D_f} = C_{D_0} \left(1 + \frac{3Re_p}{16} \right) \quad (54)$
$2 \leq Re_p \leq 20$	$C_{D_f} = C_{D_0} \left(1 + 0,11 Re_p^{0,810} \right) \quad (55)$
$20 \leq Re_p \leq 200$	$C_{D_f} = C_{D_0} \left(1 + 0,189 Re_p^{0,632} \right) \quad (56)$

Tableau 18 : Expressions du coefficient de traînée C_d en fonction du régime d'écoulement

Le coefficient de traînée est ensuite corrigé (équation (57)) d'une part, par le nombre de Spalding B_T , pour tenir compte de l'effet du nuage de vapeur qui se forme autour de la particule et d'autre part, par un coefficient de correction pour l'effet Knudsen.

$$C_d = \frac{C_{Df}(Re_p)}{1 + B_T} * f_h \quad (57)$$

Avec le nombre de Spalding B_T :

$$B_T = \int_{T_p}^{T_\infty} \frac{C_{p_vap}}{L_{vap}} dT = C_{p_vap} \cdot (T_\infty - T_p) / L_{vap} \quad (58)$$

et le coefficient de correction pour l'effet Knudsen proposé par Chen et Pfender [268] [269] :

$$f_h = \left[1 + \left(\frac{2-a}{a} \right) \left(\frac{\gamma}{1+\gamma} \right) \left(\frac{4}{Pr_p} \right) Kn \right]^{-0.45} \quad (59)$$

c. Traitement thermique des particules

Le traitement thermique des particules est divisé en quatre étapes supposées séquentielles :

(1) La première étape est le chauffage de la particule solide jusqu'à la température de fusion. La conservation de la chaleur dans la particule est décrite par l'équation (60).

$$m_p C_p \frac{dT_p}{dt} = h \pi d_p^2 (T_\infty - T_p) - \varepsilon \sigma \pi d_p^2 (T_p^4) \quad (60)$$

où m_p est la masse de la particule (kg), C_p sa chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$), h le coefficient de transfert thermique convectif ($\text{W.m}^2.\text{K}^{-1}$), T_p la température de la particule (K), T_∞ la température du plasma (K), ε_p l'émissivité de la particule et σ la constante de Stephan-Boltzmann ($5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$).

Le premier terme du membre de droite représente le flux de chaleur reçu par la particule par conducto-convection et le second représente les pertes radiatives.

Le coefficient de convection h est calculé à partir du nombre de Nusselt par la relation (61) :

$$h = \frac{Nu * \bar{\kappa}_g(T_\infty)}{d_p} * f_h \quad (61)$$

où $\bar{\kappa}(T_\infty)$ est la conductivité thermique du gaz plasma intégrée dans la couche limite et f_h le coefficient de correction proposée par Chen et Pfender [268] [269], pour tenir compte de l'effet de raréfaction du gaz :

$$f_h = [1 + \left(\frac{2-a}{a}\right) \left(\frac{\gamma}{1+\gamma}\right) \left(\frac{4}{Pr_p}\right) Kn]^{-1} \text{ ou } f_h = [1 + \left(\frac{2-a}{a}\right) \left(\frac{\gamma}{1+\gamma}\right) \left(\frac{8 \bar{\kappa}_g}{\bar{\rho}_g \nu_s C_{pg} r_p}\right)]^{-1} \quad (62)$$

où a le coefficient d'accommodation thermique égale à 0,8 d'après Chen et Pfender [268] à partir des mesures de Takao [304], γ le coefficient isentropique, Kn le nombre de Knudsen défini comme le rapport du libre parcours moyen des particules de gaz (l_{pm}) sur le diamètre de la particule :

$$Kn = \frac{l_{pm}}{d_p} \quad (63) \text{ et } \lambda = \frac{2 \bar{\kappa}_g}{\bar{\rho}_g \nu_s C_{pg}} * Pr_p \quad (64), \text{ le nombre de Prandtl dans la couche limite : } Pr_p = \frac{\bar{\rho}_g \nu_s C_{pg}}{\bar{\kappa}_g} \quad (65),$$

κ_g , ρ_g et C_{pg} sont les propriétés du gaz intégrées dans la couche limite et ν_s la viscosité cinématique du gaz à la surface de la particule.

(2) La seconde étape est la fusion de la particule à la température de fusion T_f . La fraction massique fondue de la particule X_p est calculée par l'équation (66)

$$m_p \Delta H_f \frac{dX_p}{dt} = h \pi d_p^2 (T_\infty - T_p) - \varepsilon \sigma \pi d_p^2 T_p^4 \quad (66)$$

où ΔH_f est la chaleur latente de fusion et X_p ($0 \leq X_p \leq 1$) la fraction massique de matière fondue. Pour $X_p=0$, la particule est entièrement solide alors que pour $X_p=1$, elle est entièrement fondue.

(3) La troisième étape est le chauffage de la particule fondue avec évaporation jusqu'à la température d'ébullition. Dans ce cas, le flux thermique reçu par la particule liquide contribue à la fois à son chauffage et à son évaporation. Le bilan du flux thermique s'écrit alors :

$$m_p C_p \frac{dT_p}{dt} = [\dot{Q}_f = h\pi d_p^2 (T_\infty - T_p) \pm \varepsilon \sigma \pi d_p^2 (T_p^4)] - \dot{m} L_{vap} \quad (67)$$

où L_{vap} est la chaleur latente d'évaporation du matériau ($J.kg^{-1}$) et \dot{m} (kg/s) le flux massique de vapeur.

Le dernier terme du membre de droite représente les pertes de chaleur dues à l'évaporation de la particule. Pour résoudre l'équation (67), l'évaluation du flux massique du matériau évaporé est nécessaire, en corrigeant tout d'abord la température puis en calculant le nouveau diamètre de la particule. Le flux massique de vapeur issu d'une particule est calculée à partir des travaux d'Abramzon [299] et de Bissières [300]. Il est exprimé à partir du nombre de Sherwood et du nombre de Spalding de masse. Ce dernier nombre adimensionnel caractérise le transfert de masse à partir de la fraction massique de la vapeur à la surface de la particule calculée selon la loi de Clausius-Clapeyron. Il permet de tenir compte de la convection du gaz sur l'évaporation de la particule. La limitation des transferts thermiques par le nuage de vapeur qui entoure la particule est prise en compte dans la correction du nombre de Nusselt par le nombre de Spalding B_i . Après évaluation du flux de vapeur et correction de la température de la particule par l'équation (67), le diamètre de la particule est calculé avec l'expression (68). Les calculs du flux vapeur et de la correction de la température et du diamètre de particule sont expliqués plus en détail dans l'Annexe 4.

$$m_p/dt = -\dot{m} \quad (68)$$

où m_p est la masse de la particule.

(4) La dernière étape est l'évaporation de la particule lorsque la température de la particule a atteint la température d'ébullition. Seul le diamètre de la particule évolue et le flux thermique transféré par convection et rayonnement aux particules est utilisé pour l'évaporation de la particule, comme décrit l'équation ci-dessous (69).

$$m_p C_p \frac{dT_p}{dt} = h\pi d_p^2 (T_\infty - T_p) - \varepsilon \sigma \pi d_p^2 (T_p^4) - \dot{m} L_{vap} = 0 \quad (69)$$

A partir de l'équation ci-dessus, les évolutions de la masse de la particule et de son diamètre sont calculées respectivement selon les équations (70) et (71).

$$\dot{m} = \frac{dm_p}{dt} = \frac{d\left(\frac{\rho_p \pi d_p^3}{6}\right)}{dt} = (h\pi d_p^2 (T_\infty - T_p) \pm \varepsilon \sigma \pi d_p^2 (T_p^4))/L_{vap} \quad (70)$$

$$\frac{dd_p}{dt} = 2 \cdot \frac{(h \cdot (T_\infty - T_p) - \varepsilon \sigma T_p^4)}{\rho_p \cdot L_{vap}} \quad (71)$$

III.2. Validation du modèle

Les prédictions du modèle de l'écoulement plasma ont été comparées avec des mesures expérimentales tirées de la littérature afin de valider, autant que faire se peut, les hypothèses du modèle. Compte tenu de la difficulté d'observer expérimentalement un jet de plasma confiné par des parois opaques et du manque de données expérimentales pour des écoulements en atmosphère contrôlée, les résultats issus des simulations numériques ont été tout d'abord comparées à des mesures expérimentales de température et de vitesse de jet de plasma s'écoulant dans l'air ambiant.

Cette première étape a permis d'étudier l'influence de la densité du maillage (Annexe 5) puis de choisir le modèle de turbulence qui semblait le mieux adapté à la modélisation d'un jet de plasma. Ensuite, la nécessité d'utiliser un modèle de rayonnement lorsque le plasma est en milieu confiné a été validée à l'aide des mesures de la température du creuset du banc de test à l'aide d'un pyromètre bichromatique. Enfin, le modèle de traitement thermocinétique des particules est brièvement étudié et ses prédictions validées par des mesures de vitesse et de température en vol réalisées par P.Fuzet au SPCTS [302], à l'aide d'un dispositif commercial (*Spraywatch*®) qui permet notamment de mesurer la distribution de vitesse et de température des particules dans le panache du jet.

III.2.1. Ecoulement libre à l'air ambiant – Choix d'un modèle de turbulence

Un exemple des champs de vitesse et de température de l'écoulement plasma à l'air libre est illustré dans la Figure 79 pour un plasma d'argon-hydrogène (45-15 NI/min, 600 A, tuyère de 8 mm). L'écoulement présente de forts gradients de vitesse (jusqu'à 12000 m.s⁻¹/m dans la direction radiale) et de température (jusqu'à 100000 K/m dans la direction radiale), et donc de densité, qui expliquent le développement précoce de la turbulence. La transition turbulente, en aval de la sortie de tuyère, se traduit par un brusque ralentissement et refroidissement du jet. La vitesse et la température du jet qui atteignent 1400 m/s et 13 000 K en sortie de tuyère décroissent à environ 200 m/s et 3000 K à 100 mm en aval.

Dans un premier temps, pour les écoulements libres à l'air ambiant, la validation du modèle a été basée sur les données fournies (température et vitesse du jet et sa teneur en azote) par les travaux de thèse d'O.Betoule [258], de M.P.Planche [278], d'O.Lagnoux [256] et de P.Roumilhac [167]. Les données expérimentales extraites de ces travaux sont résumées dans l'Annexe 6.

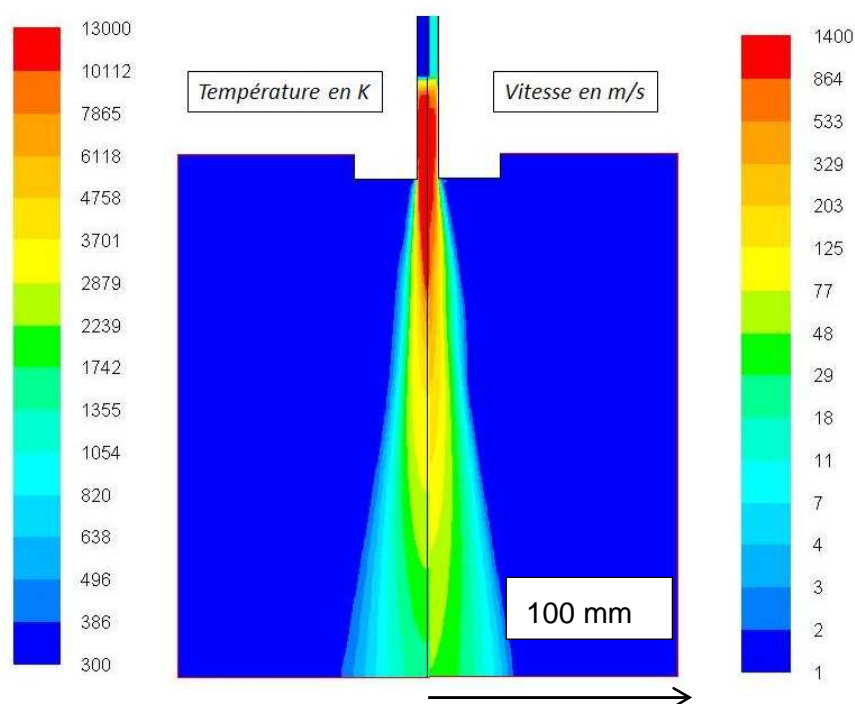


Figure 79 : Champ de température et de vitesse d'un jet de plasma argon-hydrogène s'écoulant à l'air libre (45 (Ar)-15 (H₂) NI/min, 600 A, tuyère de 8 mm)

a. Mesures expérimentales de la vitesse et température de l'écoulement

L'étude expérimentale d'un jet de plasma thermique est une tâche complexe [249][305][306] et les valeurs expérimentales comportent des incertitudes.

En sortie de tuyère (< 20 mm), les températures du jet de plasma sont estimées par des techniques de spectroscopie d'émission [167] et ses vitesses sont mesurées à partir des fluctuations de la luminosité de l'arc [278].

La mesure de température par spectroscopie d'émission repose sur l'analyse du rayonnement du plasma. La distribution radiale de l'intensité des raies d'émission des espèces excitées comme l'argon permet de déterminer la température électronique qui est considérée égale à celle des particules lourdes, pour un plasma optiquement mince et à l'ETL. Cette dernière hypothèse est valide en sortie de tuyère et sur l'axe de la torche.

La vitesse du jet de plasma est obtenue à partir du temps de vol d'une fluctuation lumineuse de l'écoulement entre deux points donnés.

En aval de la sortie du tuyère (> 80 mm), les températures, vitesses et composition du gaz sont estimées à l'aide de sondes enthalpiques [307].

Les mesures par sonde d'enthalpie sont basées sur un bilan d'énergie du refroidissement de la sonde. Les températures sont déduites de l'énergie thermique apportée à la sonde par l'écoulement plasma et de la quantité de gaz traversant le circuit. Valable pour des nombres de Mach faibles, la mesure de vitesse est réalisée à partir de la pression statique

(tube de Pitot) et de la masse volumique du gaz (déduite de la température mesurée localement). Lorsque la sonde est couplée à un spectromètre de masse, elle permet également la détermination de la composition de l'atmosphère de l'écoulement plasma.

b. Choix du modèle de turbulence

Un jet de plasma présente un cœur laminaire de longueur finie où l'air ambiant n'a pas encore pénétré et une zone périphérique turbulente. Pour simuler le développement de la turbulence, et représenter au mieux le ralentissement et refroidissement du jet de plasma par le mélange avec le gaz environnant, les résultats numériques obtenus avec plusieurs modèles de turbulence ont été comparés avec des données expérimentales afin de choisir le modèle qui paraît le mieux adapté pour ce type d'écoulement. Décrits plus en détail en Annexe 2, deux types de modèles ont été testés :

- Un modèle de turbulence $k-\varepsilon$ sous deux versions : un modèle de type RNG (Re-Normalization Group) et un modèle bas Reynolds (le modèle de « Launder et Sharma ») permettant de traiter plus finement les zones à bas Reynolds et celles proches des parois,
- Un modèle de type $k-\omega$ SST (Shear Stress Transport formulation) prenant en compte les zones à bas Reynolds.

Pour un jet de plasma d'argon-hydrogène (60 l/min, 25% d'hydrogène, 600 A, tuyère de 7 mm), les variations de la température (Figure 80) et de la vitesse (Figure 81) du gaz selon l'axe de la torche calculées avec ces différents modèles de turbulence, montrent que :

- o Sur les premiers centimètres en sortie de tuyère, la température et la vitesse du gaz sont relativement constantes. Puis, elles décroissent fortement à cause du refroidissement et de la décélération du jet par le mélange avec le gaz environnant,
- o Les modèles avec des corrections « Bas Reynolds » ($k-\omega$ SST, $k-\varepsilon$ Low-Re) semblent mieux simuler le mélange du jet avec le gaz périphérique en comparaison avec le modèle $k-\varepsilon$ RNG. Ce résultat a été confirmé par une étude statistique regroupant un grand nombre de mesures expérimentales pour différentes conditions opératoires de la torche. Cette étude est décrite dans l'Annexe 6.

Les calculs présentés dans la suite de ce document ont été réalisés avec le modèle de turbulence « $k-\omega$ SST Low-Re ».

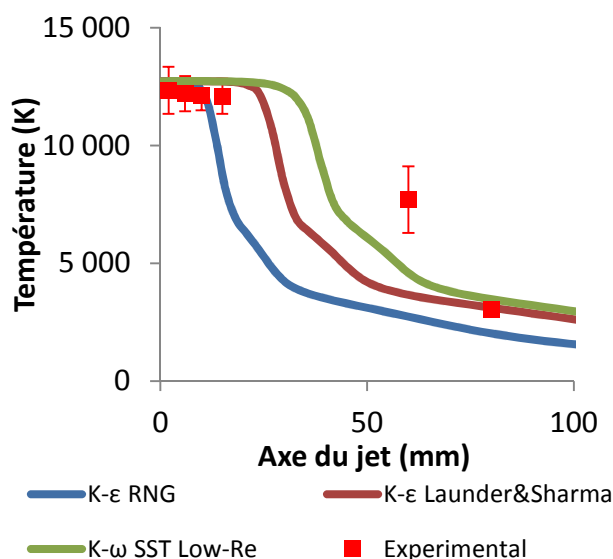


Figure 80 : Variation de la température de l'écoulement le long de l'axe du jet pour différents modèles de turbulence. Comparaison avec l'expérience (plasma Ar-H₂, 60 NI/min, 25% d'hydrogène, tuyère de 7 mm)

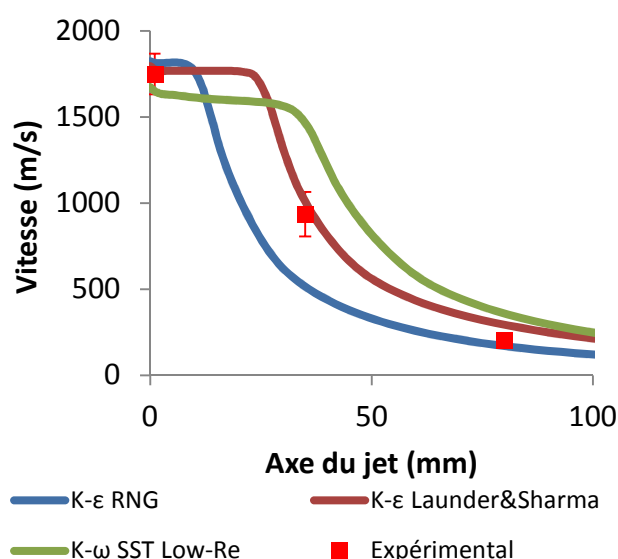


Figure 81 : Variation de la vitesse de l'écoulement le long de l'axe du jet pour différents modèles de turbulence. Comparaison avec l'expérience (plasma Ar-H₂, 60 NI/min, 25% d'hydrogène, tuyère de 7 mm)

III.2.2. Écoulement confiné par un prolongateur en atmosphère contrôlée

L'intégration d'un modèle de rayonnement ou d'un terme source pour les échanges radiatifs dans l'équation de l'énergie du gaz (25) ne se traduit que par un refroidissement faible des champs de température du jet de plasma pour un écoulement libre [283] ou confiné. Toutefois, les échanges radiatifs sont pris en compte, lorsqu'une partie solide fortement émissive à haute température, comme le graphite, est intégrée dans le domaine de calcul.

Ne disposant pas de données expérimentales sur les vitesses et températures de l'écoulement plasma en atmosphère confinée. Les prédictions numériques de la température du prolongateur et du creuset ont été comparées aux mesures réalisées à l'aide d'un pyromètre bichromatique (Tableau 19). Les prédictions numériques ont été obtenues avec ou sans l'intégration du modèle de rayonnement, pour différentes valeurs de l'émissivité radiative du graphite et de la température du gaz au niveau de la frontière libre. En effet, cette dernière constitue une inconnue du problème si la vitesse est orientée vers l'extérieur du domaine ou vers l'intérieur et elle a donc été modifiée pour étudier son influence sur les résultats. Les points de mesures expérimentaux et les zones de calcul sont précisés sur la Figure 82.

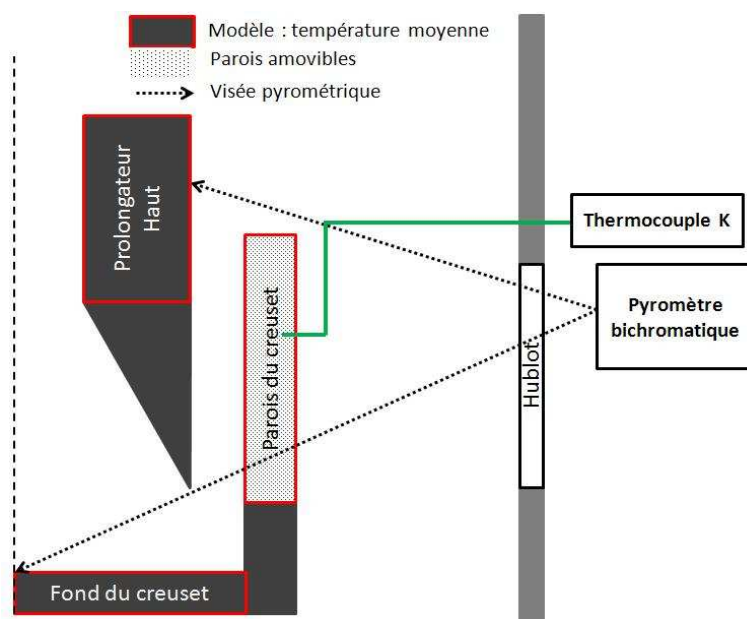


Figure 82 : Schéma explicatif de la localisation des points de mesures et des zones de calcul en écoulement confiné

Plasma Ar-H ₂ (33-10 NI/min), 600 A, Diamètre de tuyère : 8 mm										
Temp. du gaz entrant par la frontière libre (°C)	Emissivité du graphite	Creuset (fond) - °C			Creuset (parois) - °C			Prolongateur - °C		
		Sans Ray.	Avec Ray.	Exp.	Sans Ray.	Avec Ray.	Exp.	Sans Ray.	Avec Ray.	Exp.
500	0,8	>2500	1360	1400	>2500	1210	1250	>2500	1270	1300
800	0,8		1420			1250			1290	
1000	0,8		1520			1400			1430	
500	0,5		1490			1350			1430	
500	1		1260			1150			1190	
Plasma Ar (33-0 L/min), 600 A, Diamètre de tuyère : 8 mm										
300	0,8	>2200	850	<1000	>2200	840	<1000	>2200	900	<1000

Tableau 19 : Influence des paramètres de modélisation (température d'entrée des gaz sur la frontière libre, présence ou non du modèle de rayonnement, coefficient d'émissivité du graphite) et comparaison avec l'expérience dans le cas d'un jet de plasma confiné par un prolongateur, en présence d'un creuset et en atmosphère contrôlée

Les températures du creuset ou du prolongateur sont largement surestimées (>3000 K) si les échanges radiatifs des pièces en graphite ne sont pas pris en compte dans le modèle. En implémentant un modèle de rayonnement, les températures numériques du prolongateur et du creuset sont plus proches (1400 - 1700 K) des valeurs expérimentales (1500 - 1700 K). La température du gaz entrant au niveau des frontières libres et la valeur de l'émissivité du graphite influencent dans une moindre mesure, les températures numériques du creuset. Par exemple, pour une émissivité de graphite égale à $0,8$, la température du creuset varie de 1360°C à 1520°C , lorsque la température du gaz aux frontières libres est imposée respectivement à 500°C ou 1000°C .

La suite des calculs présentés dans ce manuscrit (milieu confiné) a été réalisée avec le modèle de rayonnement, une valeur d'émissivité du graphite égale à $0,8$ et une température du gaz ambiant aux frontières libres imposée à 500°C , ces valeurs ayant conduit au meilleur accord entre les températures expérimentales et les températures calculées pour le creuset et le prolongateur. De plus, des mesures à l'aide d'un thermocouple de type K ont confirmé que la température des gaz était autour de 500°C à 50 mm du creuset, c'est à dire au niveau des frontières libres.

III.2.3. Traitement des particules

La mesure en vol dans un jet de plasma très lumineux de la température et de la vitesse de particules de diamètre inférieur à $10\text{ }\mu\text{m}$, comme celles qui constituent les sciures de silicium (d_{50} de l'ordre de 4 - $5\text{ }\mu\text{m}$), est difficile à réaliser. Aussi, nous sommes nous basés sur la validation des prédictions issues du modèle lagrangien de traitement thermocinétique des particules (vitesse et température) réalisées par P.Fuzet [302], pour des particules d'alumine (de diamètre supérieur à $20\text{ }\mu\text{m}$) et avec des densités de maillage similaires pour le domaine de calcul (maillage 3D).

Les mesures expérimentales de vitesses et de températures de surface de particules à l'aide d'un dispositif commercial (*Spraywatch*® [308]) ont été comparées avec les valeurs obtenues par le modèle lagrangien. Le *Spraywatch*® utilise le rayonnement des particules capturé par une caméra pour déterminer la densité des particules, leur répartition spatiale et leurs vitesses. Leur température de surface est estimée à l'aide d'un pyromètre bichromatique.

La comparaison entre les mesures expérimentales et les calculs numériques a montré un bon accord entre le modèle et l'expérience pour la variation de vitesses de particules. Toutefois, les températures de surface des particules d'alumine sont surestimées par le modèle par rapport aux mesures expérimentales, même si elles sont en général comprises dans les barres d'erreur de mesure ($\pm 400^{\circ}\text{C}$). Cette surestimation peut également s'expliquer par (1) une surestimation de la température de l'écoulement du fait que les grandes échelles turbulentes liées aux fluctuations de l'arc ne seraient pas correctement représentées, (2) une

surestimation des transferts plasma-particules à cause de l'hypothèse de température uniforme de particules (dans le cas de l'alumine, le nombre de Biot est supérieur à 0.1) et (3) expérimentalement, la température mesurée est celle de la surface des particules [302].

Par ailleurs, l'effet de raréfaction du gaz sur les transferts thermocinétiques n'a pas été pris en compte, lors de la validation de ce modèle par P.Fuzet [302]. Les tendances obtenues lorsque cet effet est pris en compte sont conformes avec les données de la littérature [268][269], comme le montre la Figure 83 qui représente la fraction vaporisée des particules pour différentes tailles de particules, avec ou sans la prise en compte de l'effet de raréfaction.

L'étude du traitement des particules a été réalisée en géométrie 2D. Pour valider le passage d'un espace 3D à un espace 2D, des calculs de l'évaporation de particules de silicium dans un jet de plasma ont été comparés pour un domaine 2D et un domaine 3D, avec une injection axiale de la poudre dans les deux cas. La Figure 84 montre la comparaison de ces calculs pour des particules de 5 μm . Les taux de vaporisation sont relativement proches pour les deux types de domaine.

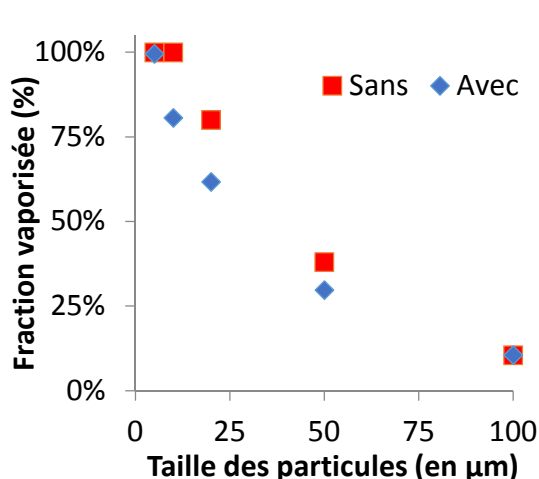


Figure 83 : Influence de l'effet de raréfaction sur la vaporisation des particules de silicium

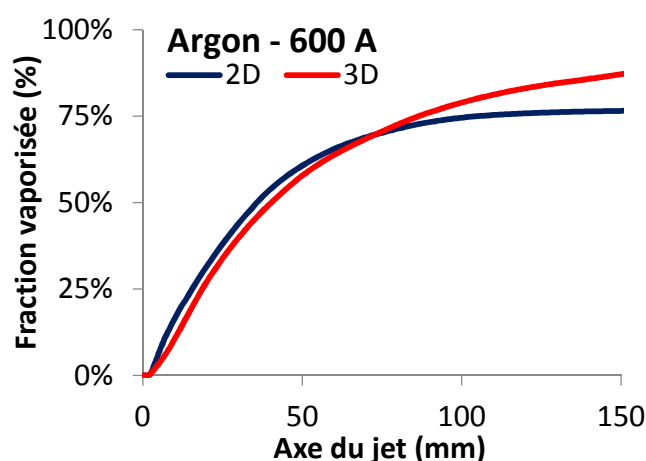


Figure 84 : Fraction vaporisée pour des particules de silicium de 5 μm injectées suivant l'axe du jet, en 2D et en 3D (plasma Ar, 600 A, tuyère de 8 mm)

III.3. Résultats de l'étude numérique

Le modèle dont les essais de validation ont été présentés au paragraphe précédent a été ensuite utilisé pour mieux comprendre le traitement du silicium dans le procédé développé et pour aider à la conception du moyen d'essai. Cette étude numérique s'est particulièrement focalisée sur l'écoulement gazeux (vitesse et température du gaz sur l'axe du jet, vitesse du gaz près du creuset, zone de traitement du silicium, entraînement du gaz périphérique), sur les températures des domaines solides (creuset) et sur le traitement des particules (fractions liquide et vaporisée des particules, leurs vitesses et leurs temps de séjour).

Les simulations numériques ont d'abord été effectuées pour des jets libres, c'est à dire non confinés par des parois et s'écoulant à l'air libre ; elles ont permis d'étudier l'influence des principaux paramètres opératoires de la torche (courant, nature des gaz plasmagènes, géométrie de la tuyère, gaz environnant) sur l'écoulement de plasma et sur le traitement thermocinétique des particules.

Elles ont ensuite porté sur le confinement du jet de plasma par une tuyère en graphite, dénommée « prolongateur » dans cette étude. L'objectif de ces simulations est d'évaluer l'effet du confinement du jet par le prolongateur sur l'écoulement, et en particulier sur l'entraînement du gaz périphérique ainsi que sur les fractions fondues et vaporisées des particules traitées dans le jet de plasma.

La configuration expérimentale, présentée sur la Figure 85 et comprenant le creuset et et/ou le prolongateur, a été étudiée pour mettre en évidence l'influence du confinement et de certains paramètres géométriques (décrits dans la légende de la Figure 85), sur les vitesses du gaz près du creuset et sur les températures du creuset contenant le silicium fondu.

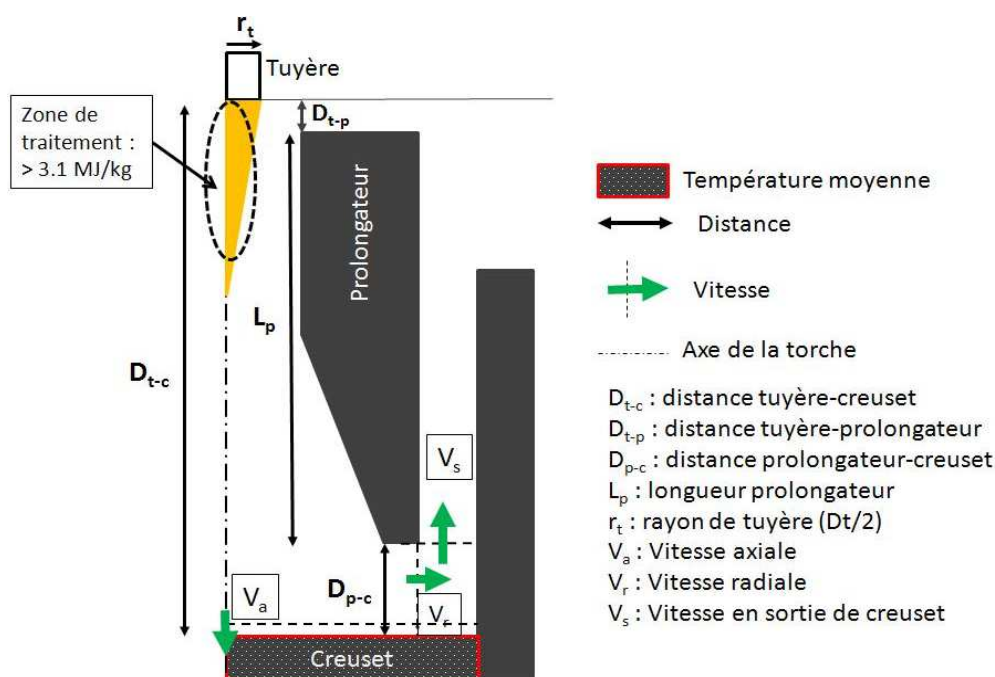


Figure 85 : Configuration expérimentale, paramètres géométriques et valeurs calculées pour estimer les vitesses à proximité du creuset

L'étude du traitement des particules a porté sur deux diamètres de particules qui représentent, respectivement, la taille moyenne de particules de sciure de silicium et de la poudre de concassage : 5 et 50 μm (voir paragraphe II.1.1)

III.3.1. Influence des conditions opératoires

Dans ce paragraphe, l'influence de certains paramètres opératoires de la torche sur l'écoulement et le traitement thermocinétique des particules est présentée, dans le cas d'un

jet libre qui s'écoule dans l'air ambiant ou dans l'argon. Les paramètres opératoires de la torche (courant d'arc, composition et débit du gaz plasmagène, diamètre de tuyère) sont résumés dans le Tableau 20. Pour les mélanges de gaz plasmagènes Argon-Hydrogène, la teneur en hydrogène a été fixée à 25% en fraction volumique.

Condition plasma	Paramètres opératoires						Cas modélisés			
	Courant d'arc	Puissance électrique	Enthalpie massique	Argon	Hydrogène	Tuyère	Écoulement libre (air)	Écoulement libre (atm. Contrôlée)	Écoulement avec creuset (atm. contrôlée)	Écoulement confiné (atm. contrôlée)
	A	kW	MJ/kg	NI/min		mm				
Ar-H ₂ (44 NI/min)	600	33	19,4	33	11	6/8/10	X	X	X	X
Ar-H ₂ (60 NI/min)	600	37	19,1	45	15	8	X			
Ar-H ₂ (300/60 NI/min)	300	21	9,5	45	15	8	X			
Ar (600A/60 NI/min)	600	19	6,4	60	0	6/8/10	X	X		X
Ar (44 NI/min)	600	18	7,8	44	0	8	X			
Ar (300 A/60 NI/min)	300	9	2,3	60	0	8	X			
	<i>Surlignés en bleu : les cas considérés pour les injections de particules</i>									

Tableau 20 : Conditions opératoires de la torche utilisées pour cette étude

Les différences de vitesse et de densité entre le jet de plasma et le gaz environnant dépendent des paramètres opératoires de la torche et de l'atmosphère environnante (nature, pression) ; elles affectent l'écoulement du jet de plasma et plus particulièrement son refroidissement et sa décélération par le développement de la turbulence et l'entraînement du gaz ambiant. L'écoulement plasma est d'autant plus refroidi que le rapport de viscosité turbulente, qui est défini comme le rapport de la viscosité turbulente à la viscosité laminaire (ou moléculaire) [309], est important selon l'axe du jet. Ce rapport permet de « quantifier » la turbulence dans l'écoulement.

a. Influence du courant d'arc et de la nature du gaz

○ Sur l'écoulement plasma :

A courant d'arc égal, l'enthalpie d'un jet de plasma d'argon-hydrogène est supérieure à celle d'un jet d'argon (Figure 86). L'ajout d'hydrogène au mélange plasmagène se traduit par une meilleure constriction de l'arc, à cause de la conductivité thermique plus élevée de l'hydrogène. Cette constriction amène un allongement de l'arc et donc une augmentation de la tension d'arc, une diminution des pertes thermiques aux parois anodiques et donc une plus grande puissance fournie et stockée par le gaz. L'augmentation du courant d'arc permet de fournir plus d'énergie aux gaz plasmagène.

En revanche, la variation de l'enthalpie du gaz en sortie de torche est plus importante et plus rapide pour un plasma d'argon-hydrogène que pour un plasma d'argon (Figure 86). Ceci s'explique par la vitesse élevée du jet (Figure 87) et par une viscosité cinématique plus faible, qui favorisent une transition plus rapide à la turbulence et le refroidissement du jet.

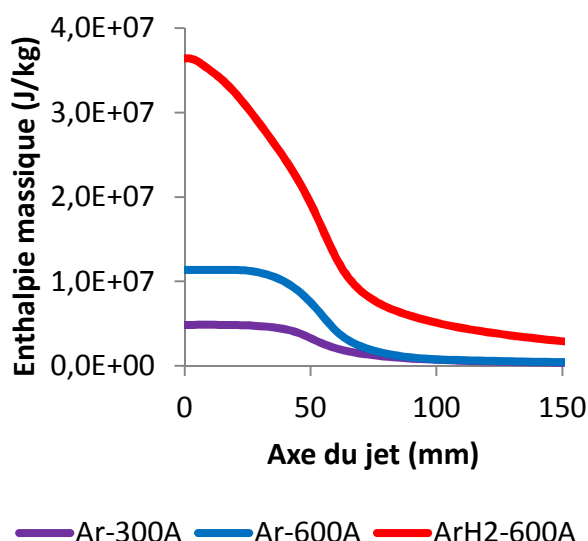


Figure 86 : Variation de l'enthalpie massique du gaz le long de l'axe du jet, en fonction des conditions plasma, à l'air libre (tuyère : 8 mm – débit de gaz : 60 NI/min)

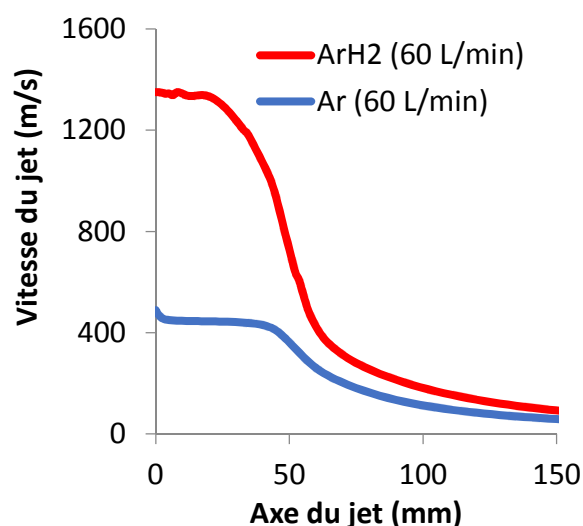


Figure 87 : Variation de la vitesse du gaz selon l'axe du jet en fonction de la composition du gaz, à l'air libre (courant : 600 A, tuyère : 8 mm)

Pour l'étude du traitement de la poudre de silicium, une zone de « traitement efficace » du silicium a été définie ; elle correspond à la zone du jet de plasma où l'enthalpie du gaz est égale ou supérieure à l'enthalpie nécessaire pour fondre la poudre de silicium (de l'ordre de 3,1 MJ/kg). Cette zone est d'autant plus longue et large (Figure 86) que le courant d'arc est élevé ; elle augmente aussi avec l'ajout d'hydrogène dans la composition du gaz plasmagène.

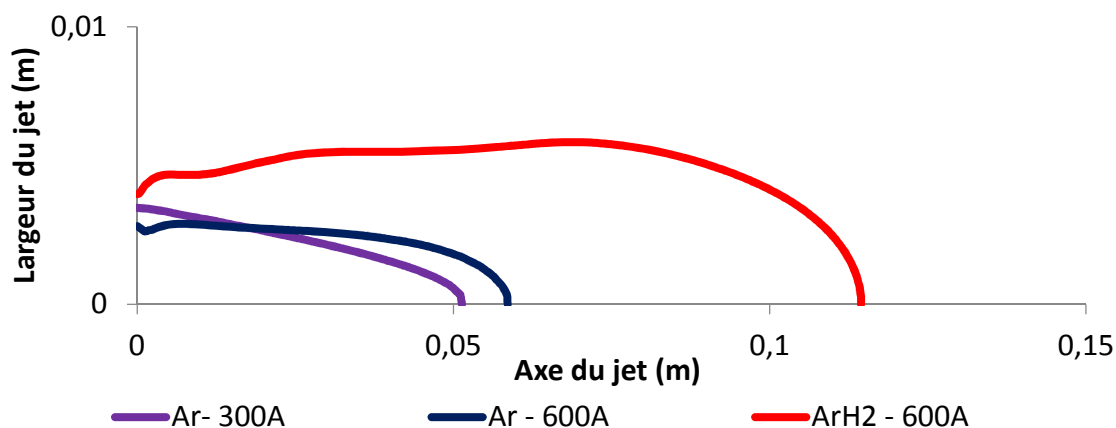


Figure 88 : Zone de « traitement efficace » pour le traitement du silicium en fonction des conditions opératoires de la torche (diamètre de tuyère : 8 mm, jet s'écoulant dans l'air ambiant)

○ Sur le traitement des particules :

Les particules de 5 μm sont entièrement fondues à 1 mm de la sortie de tuyère (Figure 89) et les particules de 50 μm à 10 mm (Figure 90) lorsqu'elles sont traitées dans un jet de plasma d'argon-hydrogène. Elles ne sont toutefois que partiellement fondues lorsqu'elles sont traitées avec un jet d'argon pur. L'augmentation du courant d'arc permet d'améliorer le traitement des particules : l'évaporation des particules s'intensifie quelque soit leur taille (Figure 91 et Figure 92), bien que les vitesses de particules soient plus élevées (Figure 94) et donc leurs temps de séjour dans la zone de traitement plus courts (Figure 93).

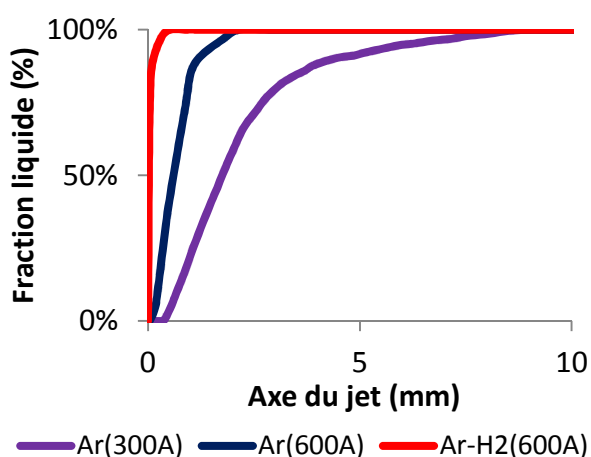


Figure 89 : Variation de la fraction massique liquide de particules de 5 μm , en fonction du courant d'arc et de la nature du gaz plasmagène pour un jet s'écoulant dans l'air ambiant

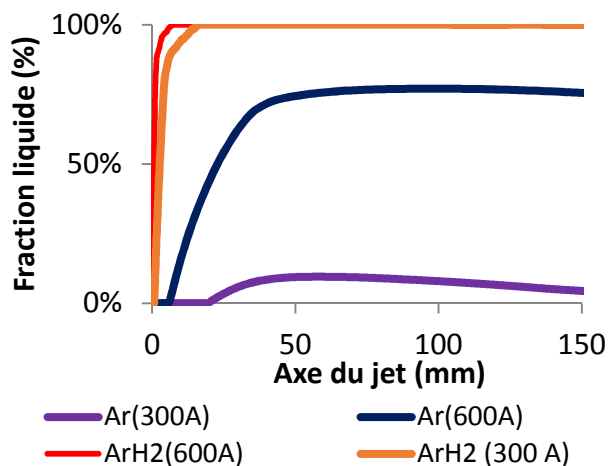


Figure 90 : Variation de la fraction massique liquide des particules de 50 μm , en fonction du courant d'arc et de la nature du gaz plasmagène, pour un jet s'écoulant dans l'air ambiant

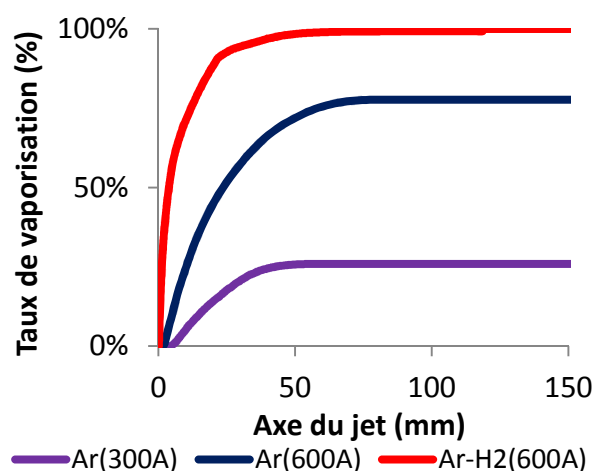


Figure 91 : Variation de la fraction massique vaporisée de particules de 5 µm, en fonction du courant d'arc et de la nature du gaz plasmagène pour un jet s'écoulant dans l'air ambiant

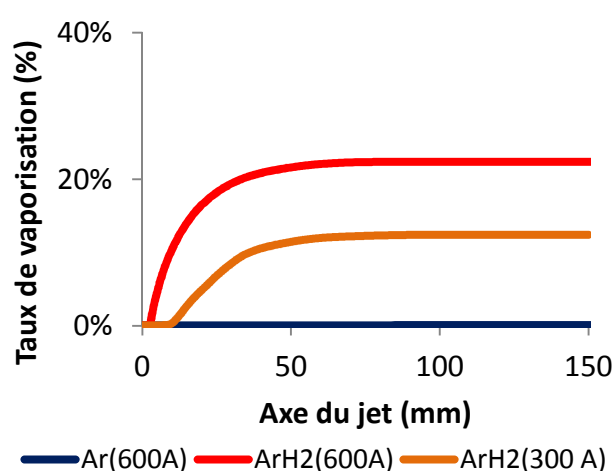


Figure 92 : Variation de la fraction massique vaporisée des particules de 50 µm, en fonction du courant d'arc et de la nature du gaz plasmagène, pour un jet s'écoulant dans l'air ambiant

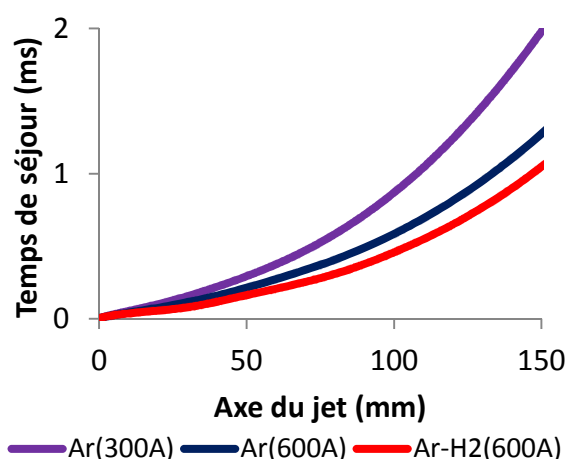


Figure 93 : Temps de séjour des particules de 5 µm, en fonction du courant d'arc et de la nature du gaz plasmagène, pour un jet s'écoulant l'air ambiant

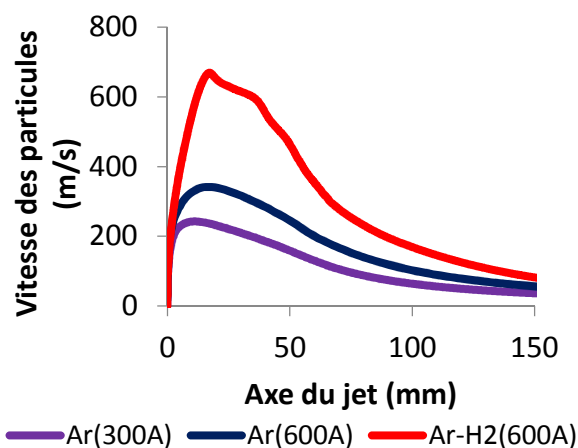


Figure 94 : Variation des vitesses de particules (5 µm) selon l'axe du jet, en fonction du courant d'arc et de la nature du gaz plasmagène, pour un jet s'écoulant dans l'air ambiant

Pour une enthalpie massique équivalente (9,5 MJ/kg) et un diamètre de tuyère égal à 8 mm, le flux thermique transféré aux particules de silicium est plus élevé pour un plasma d'argon-hydrogène (300 A - 25% en volume d'H₂) que pour un plasma d'argon pur (700 A), comme l'indique la Figure 95, du fait de la conductivité thermique plus élevée de l'hydrogène (voir paragraphe I.5.3).

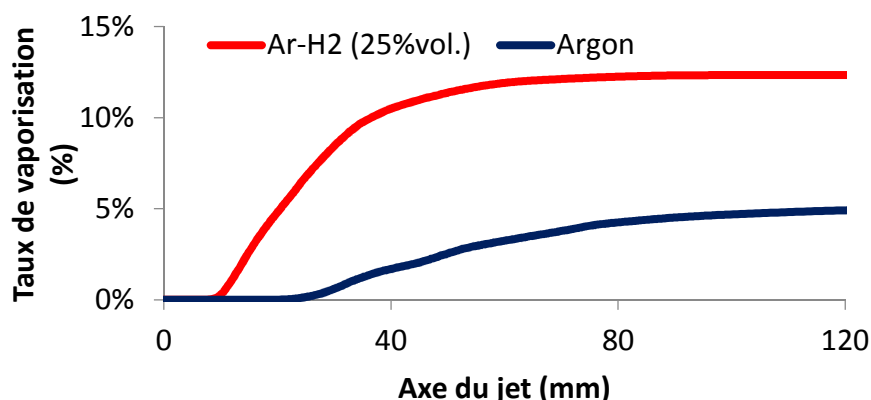


Figure 95 : Variation de la fraction massique vaporisée de particules de 50 μm le long de l'axe du jet, pour un mélange Ar-H₂ et de l'argon pur avec la même enthalpie massique (jet de plasma s'écoulant dans l'air ambiant)

b. Influence du diamètre de la tuyère

La chute en température de l'écoulement en aval de la sortie de tuyère est plus tardive et moins marquée lorsque le diamètre de tuyère est plus important (Figure 96). Ceci s'explique par la vitesse du jet plus faible en sortie de tuyère : pour des conditions opératoires identiques (plasma ArH₂ - 44 NI/min – 600 A), la vitesse est de l'ordre de 1300 m/s à la sortie d'une tuyère de 6 mm, de 1100 m/s pour une tuyère de 8 mm et de 700 m/s pour une tuyère de 10 mm.

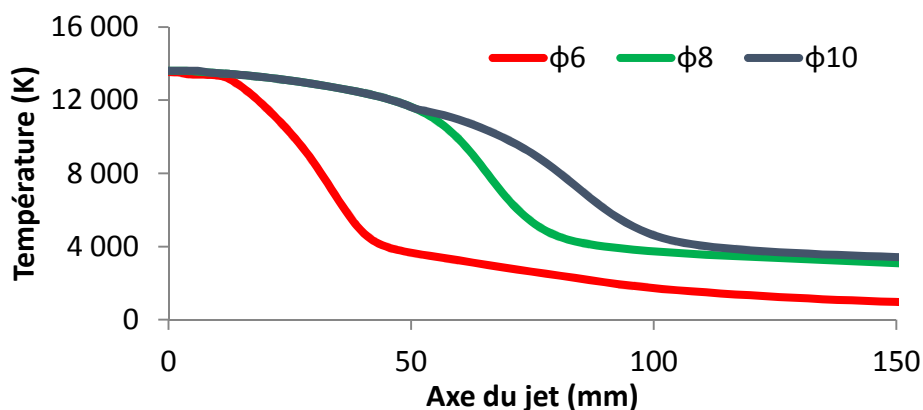


Figure 96 : Variation de la température du gaz suivant l'axe du jet en fonction du diamètre de tuyère (plasma ArH₂ - 44 NI/min – 600 A) pour un jet s'écoulant dans l'air ambiant

L'utilisation d'un diamètre de tuyère plus élevé entraîne donc une augmentation du temps de séjour des particules et favorise leur fusion (Figure 97) et leur évaporation (Figure 98), quelque soit leur taille bien que les champs de température traversés par ces particules soient similaires (Figure 100). La Figure 99 et la Figure 100 montrent, respectivement la variation de la vitesse et du temps de séjour des particules en fonction du diamètre de la tuyère.

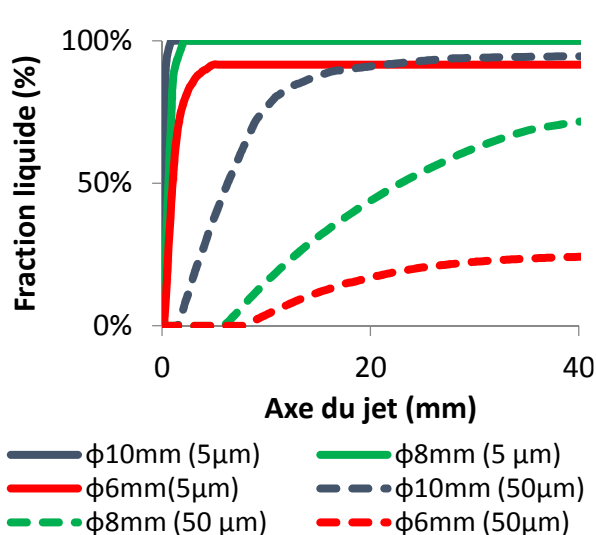


Figure 97 : Variation de la fraction massique liquide des particules injectées suivant l'axe du jet, en fonction du diamètre de la tuyère (plasma d'argon – 600 A – jet s'écoulant dans l'air ambiant)

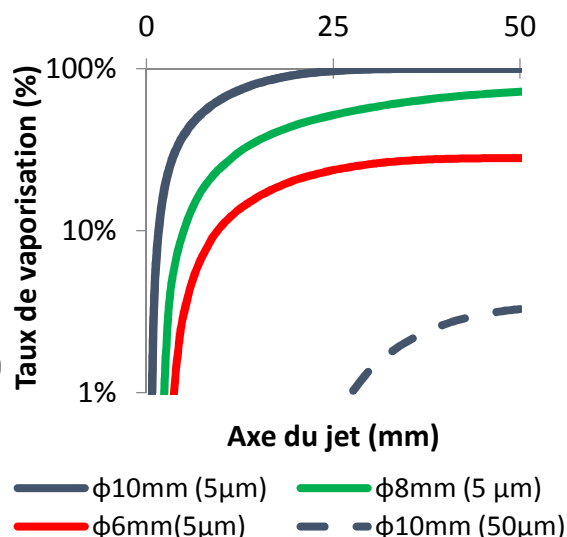


Figure 98 : Variation de la fraction massique vaporisée des particules injectées suivant l'axe du jet, en fonction du diamètre de la tuyère (plasma d'argon – 600 A – jet s'écoulant dans l'air ambiant)

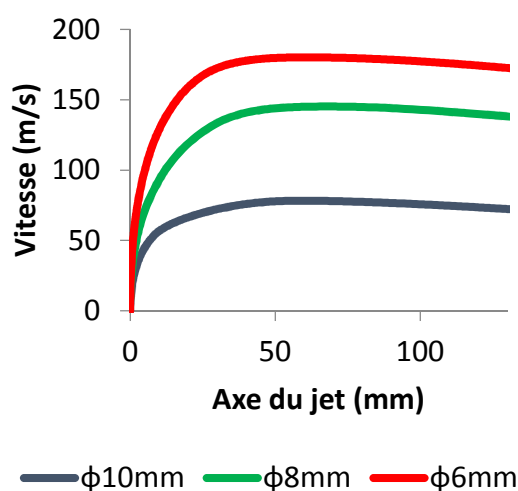


Figure 99 : Variation des vitesses des particules suivant l'axe du jet pour une particule de 50 μm, en fonction du diamètre de la tuyère (plasma d'argon – 600 A – jet s'écoulant dans l'air ambiant)

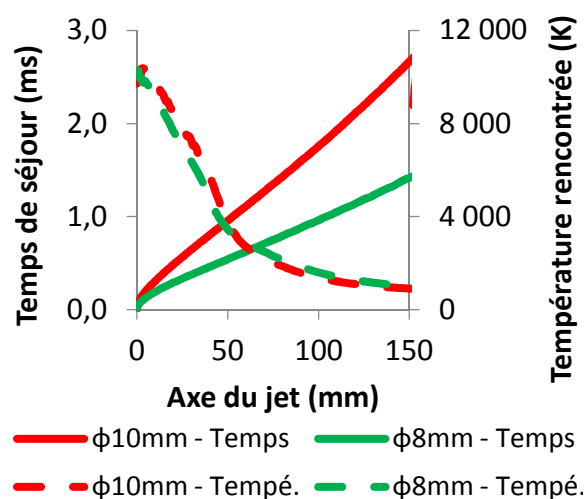


Figure 100 : Variation de la température rencontrée par les particules et du temps de séjour pour une particule de 50 μm, en fonction du diamètre de la tuyère (plasma d'argon – 600 A – jet s'écoulant dans l'air ambiant)

c. Influence de la nature du gaz ambiant

L'atmosphère dans laquelle s'écoule le jet de plasma influence également ses champs de température et de vitesse. Le refroidissement du jet par l'air est plus efficace qu'avec l'argon, à cause d'un entraînement plus important du gaz ambiant par le jet de plasma et de la dissociation potentielle des molécules d'oxygène dans le jet de plasma. L'entraînement plus important de l'air s'explique par une différence de densité et de viscosité plus importante entre le gaz plasma et le gaz périphérique (Figure 101).

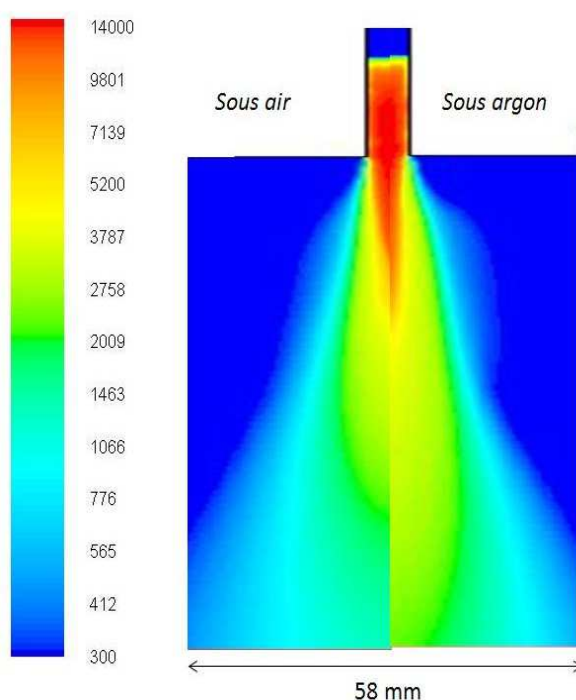


Figure 101 : Champ de température de l'écoulement plasma dans une atmosphère d'air (à gauche) et d'argon (à droite) - échelle en Kelvins

L'objectif de l'étude étant, en particulier de désoxyder les particules de silicium, l'étude expérimentale, présentée ultérieurement dans le 0, a été réalisée sous atmosphère non oxydante (argon-hydrogène).

Sur le banc de test, la teneur en oxygène résiduel a été estimée, à l'aide d'une sonde zircone, autour de 0,05% en fraction volumique. Pour simuler l'entraînement de l'air résiduel provenant des fuites et du dégazage incomplet de la chambre, une teneur en air de 0,05% en fraction volumique a donc été introduite dans l'atmosphère dans laquelle s'écoule le jet de plasma de façon à quantifier son entraînement dans la zone de traitement des particules.

Les calculs montrent que l'entraînement de ce gaz périphérique (Argon + 0.05% d'air) par le jet, est légèrement moins important pour un jet d'argon pur en comparaison avec un jet de plasma d'argon-hydrogène (Figure 102) et qu'il est largement réduit et retardé lorsque le diamètre de tuyère augmente (Figure 103), essentiellement à cause d'une vitesse du jet de plasma plus faible en sortie de tuyère.

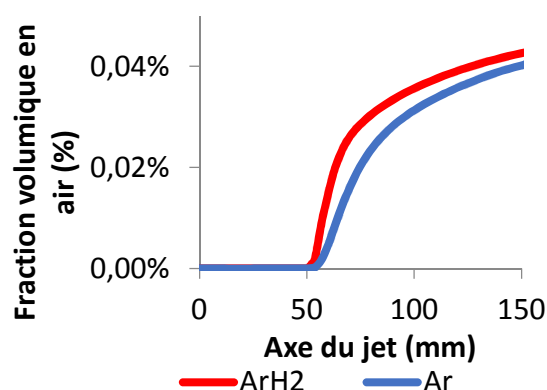


Figure 102 : Variation de la fraction volumique en air résiduel suivant l'axe du jet, en fonction de la nature du gaz plasmagène, (atmosphère d'argon/ diamètre de tuyère : 8 mm - 600 A - 60 NI/min)

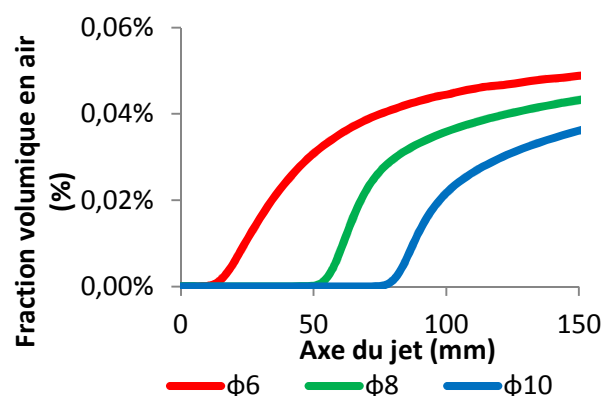


Figure 103 : Variation de la fraction volumique en air résiduel suivant l'axe du jet, en fonction du diamètre de tuyère (atmosphère et plasma Ar-H₂ - 600 A - 44 NI/min)

d. Remarques de conclusion

Les champs de température et de vitesse du jet de plasma sont conditionnés par les paramètres opératoires de la torche : courant, débit et nature du gaz plasmagène, diamètre de la tuyère. En aval de tuyère, le jet de plasma est refroidi par le mélange avec le gaz froid environnant au repos à cause du développement de la turbulence en périphérie du jet et de la possible dissociation des molécules d'oxygène de l'air au sein du jet. L'entraînement du gaz périphérique est favorisé par des jets de plasma rapides en sortie de tuyère et par la différence de densité et de viscosité entre le gaz plasma et le gaz environnant. Ces dernières remarques s'appliquent également au cas où le gaz environnant, inerte ou réducteur, contient de l'air résiduel.

Les particules de silicium sont plus rapidement fondues et vaporisées lorsque le courant d'arc ou la proportion d'hydrogène dans le mélange de gaz plasmagènes sont augmentés. Aussi, leur temps de séjour dans le plasma étant plus longs lorsqu'une tuyère de diamètre plus élevé est utilisée, leur fusion et vaporisation sont aussi améliorées.

Les calculs montrent également que les particules de 5 μm sont fortement vaporisées, y compris lorsqu'elles sont traitées dans des jets de plasma avec une enthalpie faible : par exemple, le taux de vaporisation est supérieure à 25%, pour un plasma d'argon, un diamètre de tuyère de 8 mm et un courant d'arc à 300 A, alors que les particules de 50 μm sont entièrement fondues avec un plasma d'argon-hydrogène mais que partiellement fondues avec un plasma d'argon.

III.3.2. Influence du confinement du jet de plasma

Le prolongateur en graphite a pour fonction de confiner le jet de plasma et les particules traitées en vol. Il permet de limiter le contact des particules avec l'air lors de leur traitement et

leur dispersion. Il permet également de limiter le refroidissement du creuset, même lorsque celui-ci est positionné loin de la sortie de tuyère afin de l'éloigner des zones d'écoulement du jet les plus rapides et ainsi d'éviter le soufflage du bain de silicium liquide par le jet de plasma. Les simulations numériques présentées dans ce paragraphe ont permis de valider l'intérêt de ce confinement du jet avant sa mise en place expérimentale.

Les conditions opératoires de la torche sont identiques pour les calculs présentés dans ce paragraphe : plasma Ar-H₂ (25%vol en H₂), 44 l/min, 600 A, tuyère de 8 mm. Afin de montrer l'effet du prolongateur et du creuset sur l'écoulement, trois cas sont présentés :

- écoulement de plasma libre en atmosphère contrôlée (argon-hydrogène) : cas dénommé « atmosphère contrôlée »,
- écoulement de plasma en atmosphère contrôlée (argon-hydrogène) en présence d'un creuset mais sans prolongateur : cas dénommé « sans prolongateur »,
- écoulement de plasma en atmosphère contrôlée (argon-hydrogène) en présence d'un creuset et d'un prolongateur : cas dénommé « avec prolongateur ».

Les dimensions et les paramètres géométriques du système « torche-prolongateur-creuset » utilisés dans ces calculs sont précisés sur la Figure 104.

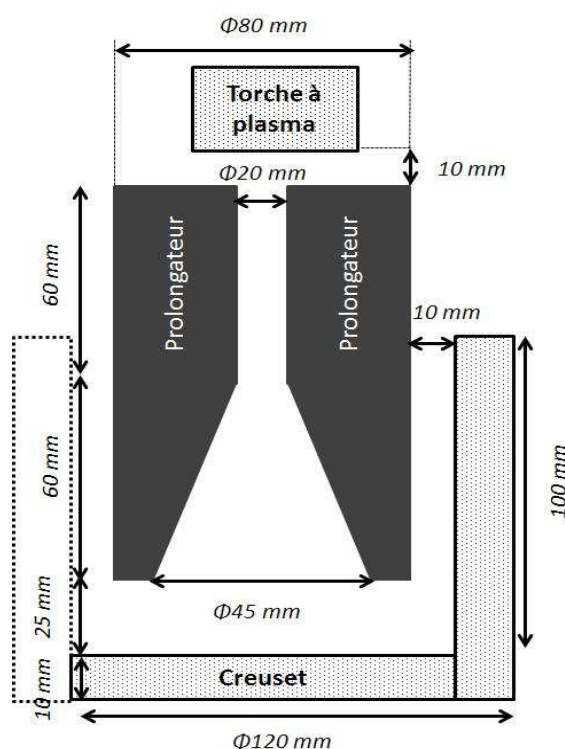


Figure 104 : Paramètres géométriques du système « torche-prolongateur-creuset »

a. Influence de la présence d'un prolongateur et d'un creuset sur l'écoulement

Les champs de température en sortie de torche sont peu modifiés comme attendu (Figure 105). Par contre, le confinement du jet conduit à son allongement, comme l'indique la variation de la température du jet de plasma le long de l'axe du jet (Figure 106).

En comparaison avec un jet libre, la présence d'un prolongateur et d'un creuset permet également d'élargir la « zone de traitement efficace » du silicium (Figure 107), définie au paragraphe précédent.

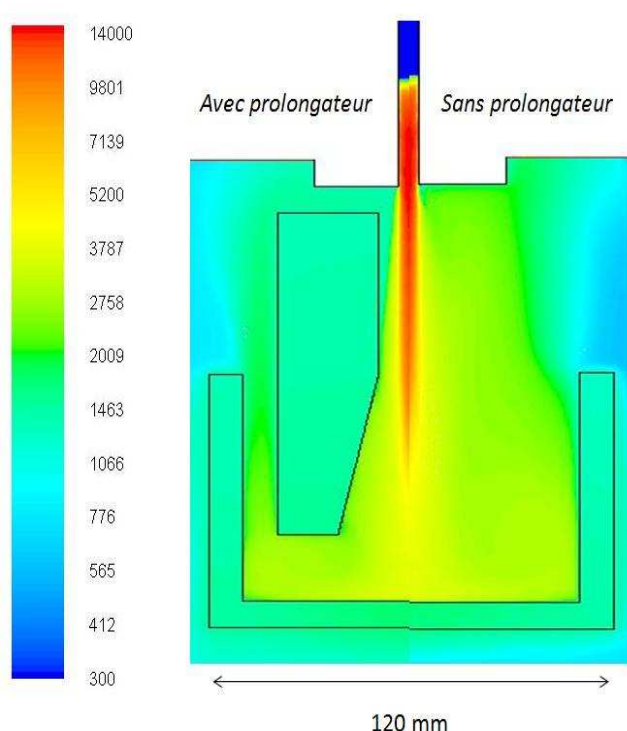


Figure 105 : Champ de température de l'écoulement, avec et sans prolongateur (échelle en Kelvins)

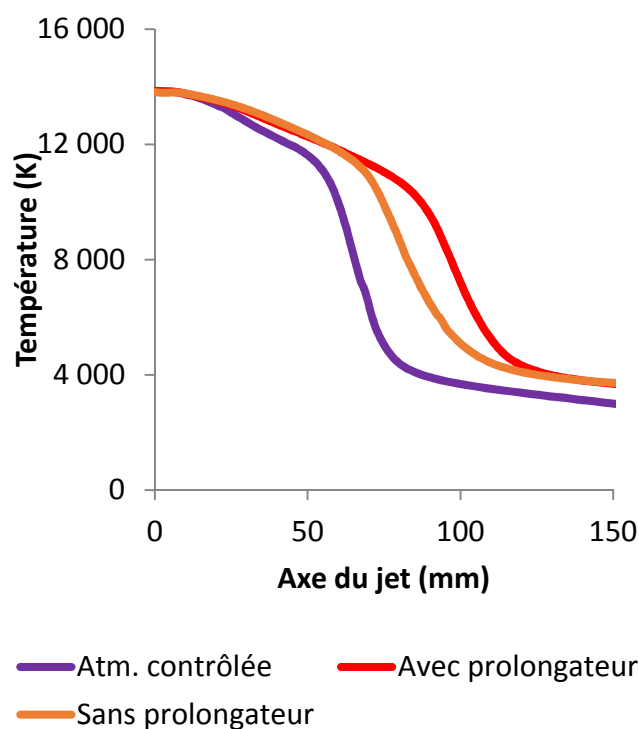


Figure 106 : Variation de la température suivant l'axe du jet en fonction de la configuration expérimentale

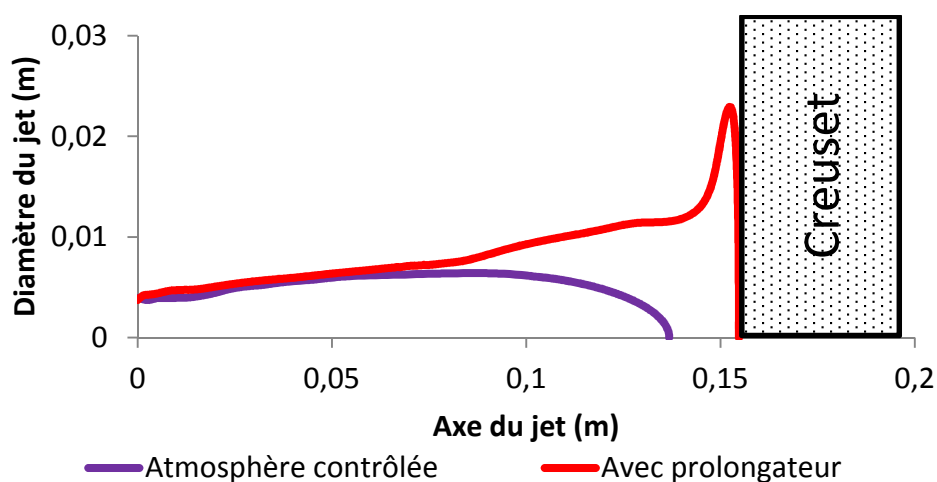


Figure 107 : Zone de « traitement efficace » du silicium en fonction de la configuration expérimentale

La variation de l'intensité turbulente du jet le long de l'axe (Figure 108) montre que le prolongateur et, dans une moindre mesure, le creuset retardent et limitent la transition turbulente du jet, en comparaison avec un jet libre. L'intensité turbulence (IT) est définie comme le rapport de la racine carrée des fluctuations moyennes de vitesse turbulence (u') sur la vitesse moyenne du gaz (U) :

$$IT = \frac{u'}{U} \quad (72)$$

L'intensité turbulente atteint 100% pour l'écoulement libre et 70% pour un écoulement confiné par le prolongateur et le creuset. L'entraînement du gaz périphérique est aussi moins important avec l'écoulement confiné, comme le confirme la variation de la teneur en air résiduel le long de l'axe du jet (Figure 109). Le mélange du jet de plasma avec l'atmosphère « froide » dans lequel il s'écoule, est également limité par la présence du creuset.

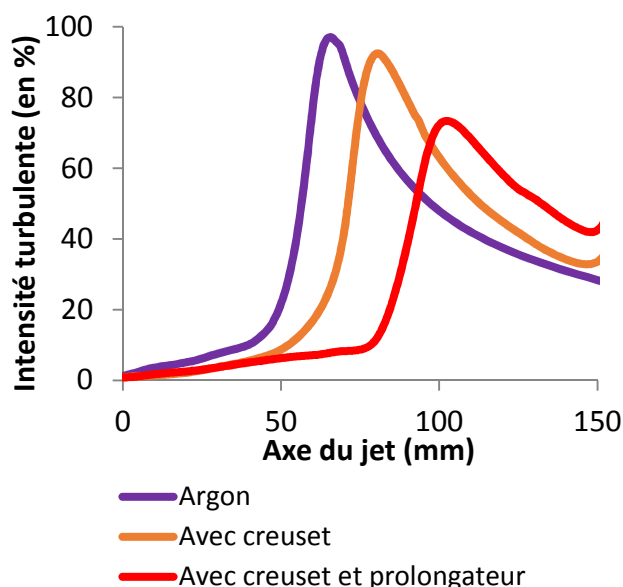


Figure 108 : Variation de l'intensité turbulente selon l'axe du jet, en fonction de la configuration expérimentale

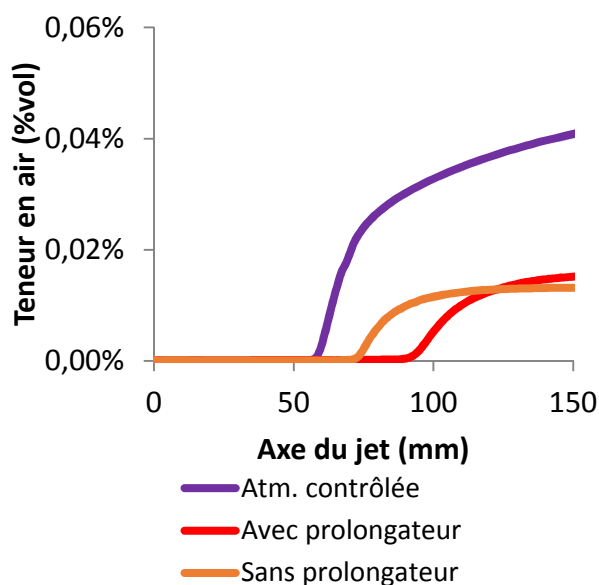


Figure 109 : Variation de la fraction volumique en air résiduel selon l'axe du jet, en fonction de la configuration expérimentale

L'allongement du jet et un mélange moins efficace avec l'atmosphère environnante en présence d'un prolongateur conduit à une température moyenne plus élevée (1630 K avec prolongateur contre 1520 K sans prolongateur) à cause du flux thermique plus élevée apporté par le jet de plasma (Figure 110).

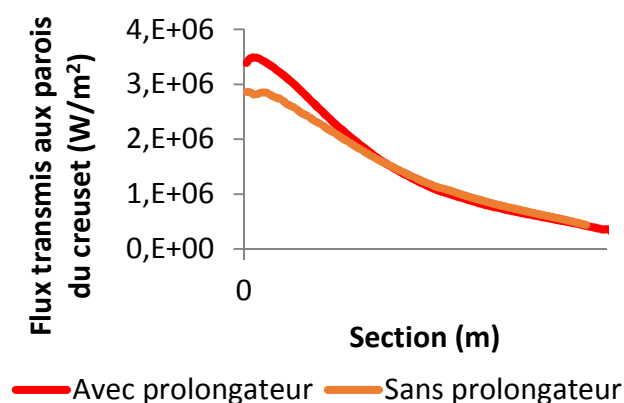


Figure 110 : Flux de chaleur apporté par le jet de plasma à la paroi supérieure du creuset

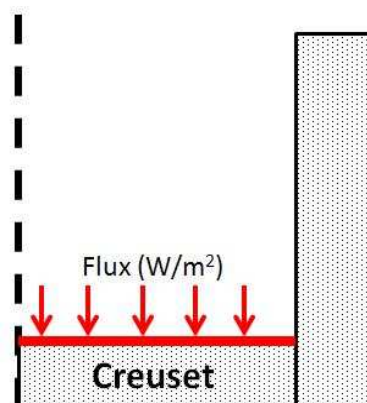


Figure 111 : Zone de calcul du flux thermique apporté par le jet de plasma aux parois du creuset

b. Effet sur le traitement de particules

La Figure 112 et la Figure 113 représentent respectivement la variation de la fraction liquide et de la fraction vaporisée de particules de 5 et 50 μm de diamètre traitées dans un jet de plasma libre ou confiné par un prolongateur en graphite. Les conditions opératoires de la torche sont identiques et le creuset est présent dans le domaine de calcul.

Elles montrent que le traitement des particules de 5 μm n'est pas modifié par la présence du prolongateur ; les conditions plasma choisies assurent leur rapide fusion et évaporation. En revanche, le confinement permet d'améliorer le degré d'évaporation des particules de 50 μm : ~55% sans confinement contre ~70% avec confinement.

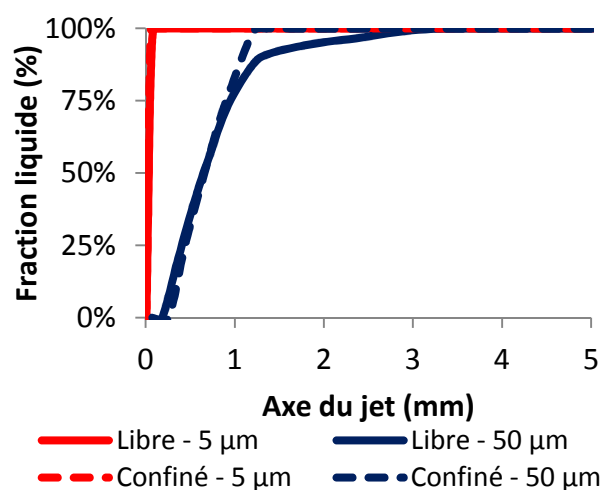


Figure 112 : Variation de la fraction massique fondue de particules de 5 et 50 μm , avec ou sans confinement par un prolongateur

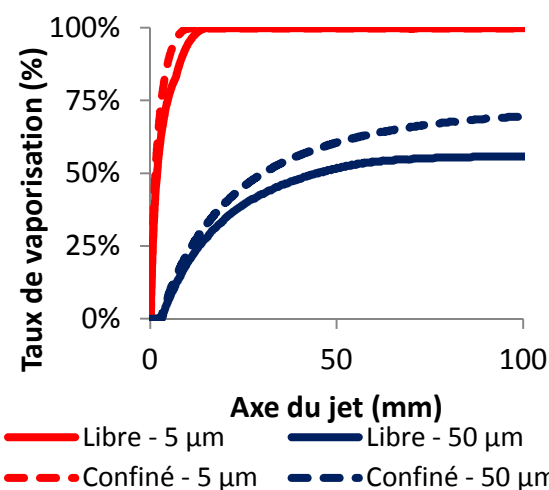


Figure 113 : Variation de la fraction massique vaporisée de particules de 5 et 50 μm , avec ou sans confinement par un prolongateur

Si les temps de séjour des particules dans le jet de plasma (pour mémoire, les particules sont injectées sur l'axe de la torche) ne sont pas modifiés de façon significative par la présence

du prolongateur (Figure 114), l'augmentation de l'évaporation des particules s'explique par la modification du champ de température du jet de plasma avec le prolongateur et donc des flux thermiques reçus par les particules.

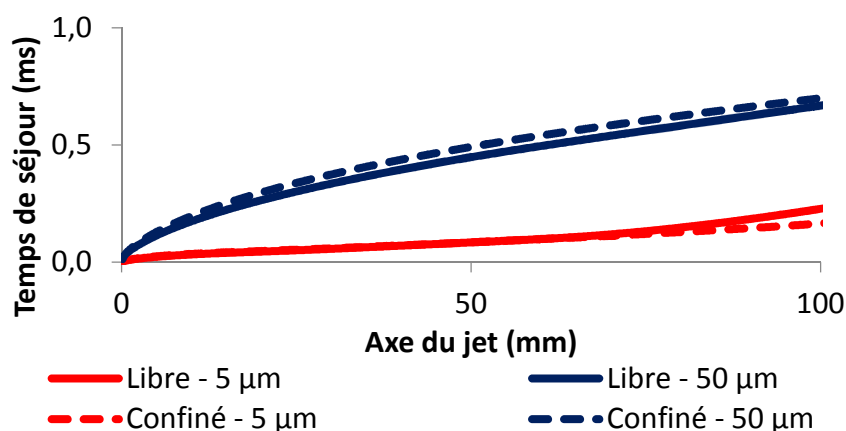


Figure 114 : Temps de séjour de particules de 5 et 50 µm, avec ou sans confinement

c. Influence de la distance entre le prolongateur et la torche sur le jet de plasma

Les simulations numériques ont permis d'étudier l'influence de la distance entre l'entrée du prolongateur et la sortie de torche, notée D_{p-t} (voir Figure 82), sur l'écoulement plasma, les autres paramètres géométriques étant conservés (définis sur la Figure 104) étant conservés. Nous présenterons ici deux cas correspondant à une distance D_{p-t} de 0 ou 10 mm.

Un inter-espace entre la torche et le prolongateur ($D_{p-t}=10$ mm) favorise l'entraînement du gaz environnant par l'écoulement plasma par effet Venturi favorisé par la vitesse élevée du jet en sortie de tuyère (> 1000 m/s), qui entraîne une légère dépression en périphérie du jet (Figure 115). En présence du prolongateur, la vitesse du gaz augmente et la pression diminue (Figure 116), en périphérie du jet et près de l'émergence du jet de plasma, là où il est le plus fortement accéléré.

Comme au paragraphe III.3.1.c, une fraction d'air (0,05% en volume) a été ajoutée dans le gaz entrant par les frontières libres pour simuler l'air résiduel présent expérimentalement. En sortie de la torche et à proximité des parois du prolongateur (en périphérie du jet), la concentration en air est plus importante en présence d'un inter-espace entre la torche et le prolongateur (Figure 117). Cette zone est également plus froide (Figure 118) à cause de l'effet Venturi.

Toutefois, la variation de la température du jet le long de son axe (Figure 119) montre une légère diminution, lorsque l'inter-espace est supprimé alors que l'écoulement ne subit plus le refroidissement imposé par la pénétration du gaz périphérique via l'inter-espace et que, comme attendu, la température du prolongateur a augmenté d'environ 275 K (1695 K pour D_{p-t}

$t = 0$ mm contre 1420 K pour $D_{p-t} = 10$ mm) alors que la température du creuset diminue d'environ 80 K (1550 K pour $D_{p-t} = 0$ mm contre 1630 K pour $D_{p-t} = 10$ mm).

En résumé, le gaz ambiant froid aspirée par effet Venturi isole au départ les parois du prolongateur et limite ainsi les pertes thermiques aux parois du prolongateur et donc le refroidissement du jet.

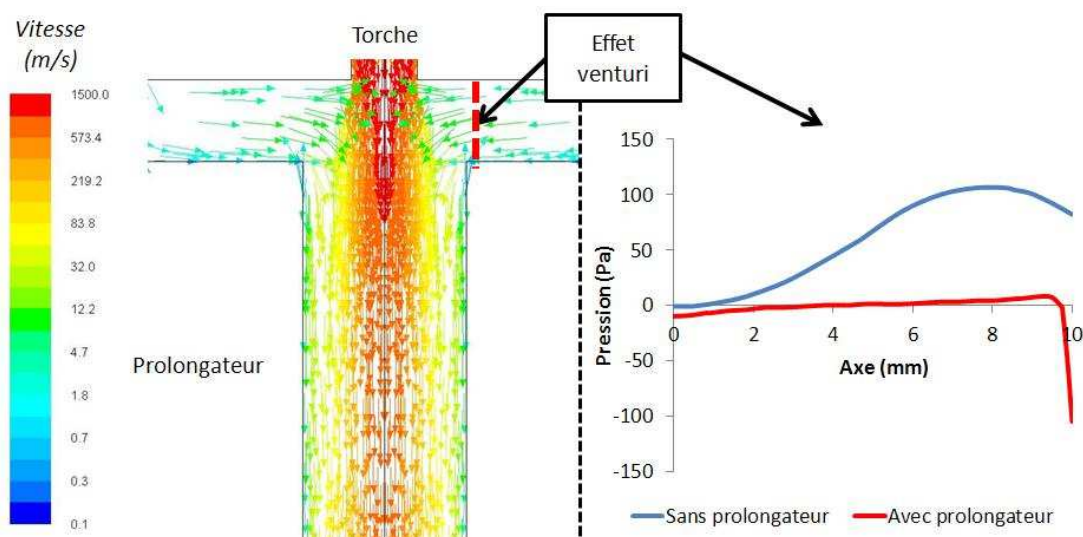


Figure 115 : Vecteurs vitesses près de la sortie de torche (avec prolongateur) (échelle en m/s)

Figure 116 : Pression dans l'espace entre le prolongateur et la sortie de torche, avec ou sans prolongateur

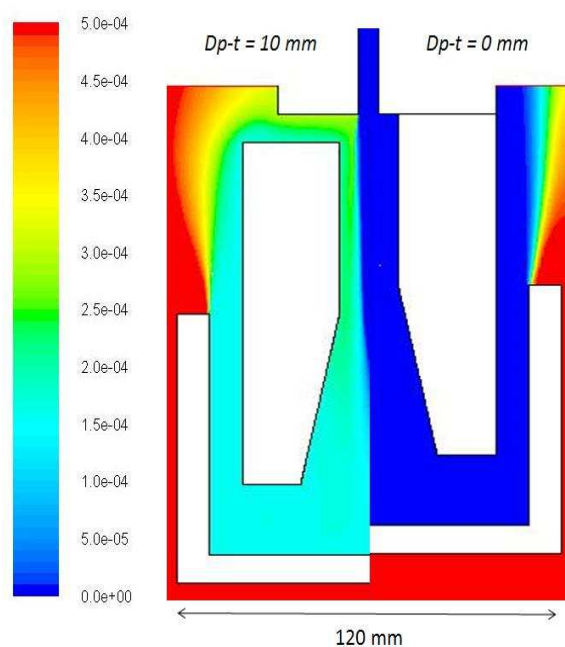


Figure 117 : Répartition de l'air dans l'écoulement, en fonction de la distance entre le prolongateur et la torche (échelle en fraction volumique d'air)

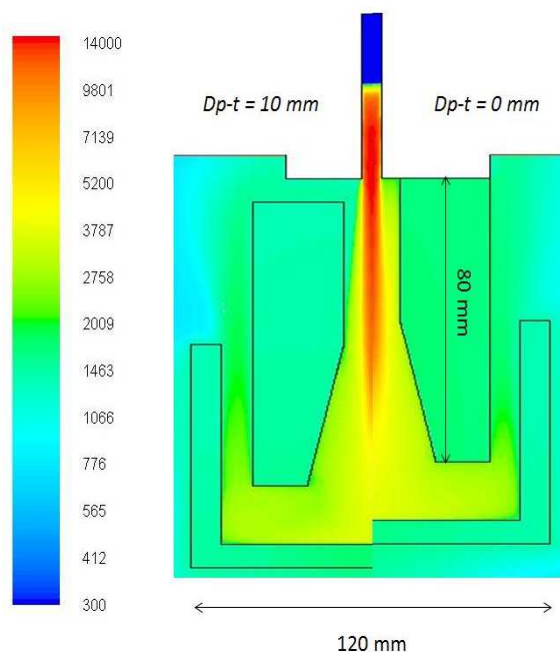


Figure 118 : Champ de température dans l'écoulement, en fonction de la distance entre le prolongateur et la sortie de torche (échelle en Kelvin)

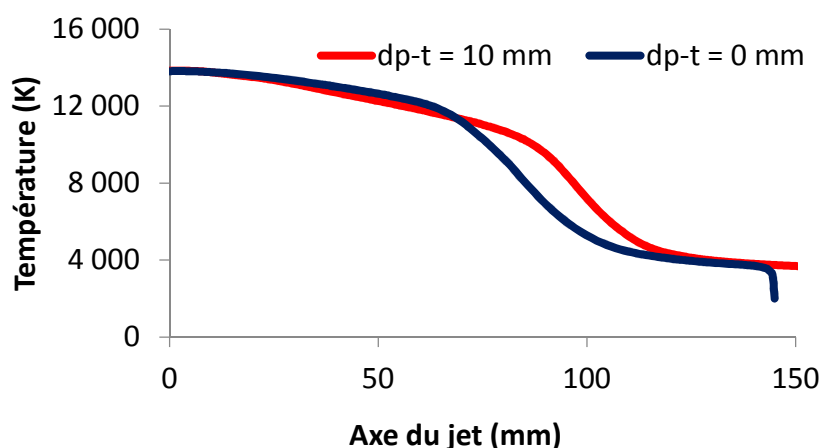


Figure 119 : Variation de la température du jet suivant l'axe, en fonction de la distance d_{p-t} (distance entre l'entrée du prolongateur et la sortie de torche)

d. Bilan

Le prolongateur réduit le niveau de turbulence de l'écoulement et retarde le refroidissement du jet par mélange avec le gaz ambiant. Il conduit donc à un allongement du jet car le mélange avec le gaz périphérique et donc son refroidissement est moins efficace. Il conduit aussi à une augmentation de la fraction vaporisée des particules de silicium.

Cependant, une partie de l'énergie du jet peut être transférée aux parois internes du prolongateur par convection et rayonnement. L'introduction d'un espace entre la torche et l'entrée du prolongateur conduit à un entraînement du gaz extérieur dans le prolongateur par effet Venturi. Ce gaz froid est introduit à proximité de la zone de traitement des particules mais il permet de limiter les échanges thermiques avec le prolongateur.

III.3.3. Influence des conditions opératoires sur l'écoulement à proximité du creuset

a. Vitesses du gaz au voisinage du creuset

Pour comparer l'influence des conditions opératoires de la torche sur la vitesse de l'écoulement à proximité du creuset, deux valeurs particulières de la vitesse, définies sur la Figure 85, sont étudiées : la composante axiale de la vitesse (V_a) à 5 mm au-dessus du creuset sur l'axe et la composante radiale de la vitesse (V_r) au niveau du creuset.

Les simulations numériques montrent que les tendances avec des variations de conditions de fonctionnement de la torche sont similaires pour ces deux vitesses (Figure 120, Figure 121). Par exemple, ces vitesses augmentent avec le débit de gaz plasmagène et la teneur en hydrogène du mélange de gaz.

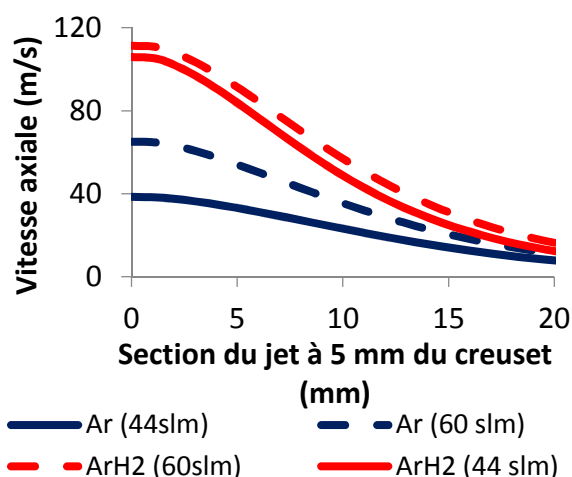


Figure 120 : Variation de la vitesse axiale (V_a) à 5 mm du creuset en fonction des conditions plasma (600 A – diamètre de tuyère : 8 mm)

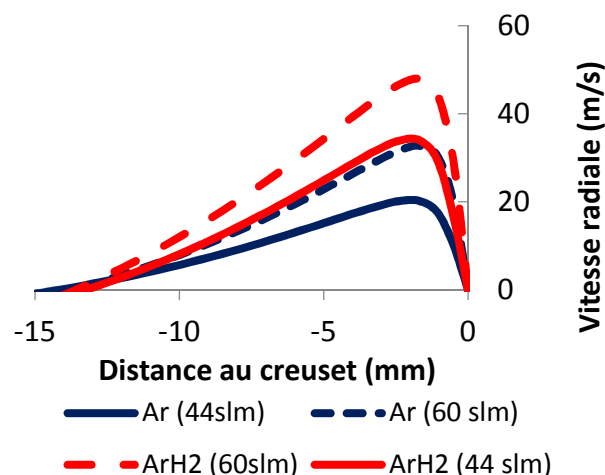


Figure 121 : Variation de la vitesse radiale (V_r) près du creuset ($x=0$) en fonction des conditions plasma (600 A – diamètre de tuyère : 8 mm)

Le Tableau 21 résume les valeurs maximales calculées de la vitesse radiale en fonction de différentes conditions opératoires : débit de gaz plasmagène, proportion de l'hydrogène dans le gaz plasmagène, diamètre de tuyère de la torche (d_t), longueur du prolongateur (L_p) et distance torche-creuset (d_{c-t}). L'influence d'autres paramètres géométriques sur la vitesse au niveau du creuset a été étudiée comme par exemple, l'évasement du prolongateur ou le diamètre intérieur du premier tronçon du prolongateur mais seuls sont présentés les paramètres les plus influents.

Cas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Débit (Nl/min)	44	60	44	60	44									
Teneur H ₂ (%)	25		0		25									
Tuyère (mm)	8						6	10	8					
Distance torche-creuset (mm)	155								145	180	95	115	155	100
Longueur Prolongateur (mm)	120										60	80	-	
Vitesse radiale maximale (m/s)	34	48	20	33	41	50	41	28	29	6	55	50	24	60

Tableau 21 : Conditions opératoires considérées pour le modèle et vitesses radiales calculées

Les vitesses du gaz en haut du creuset atteignent des valeurs importantes (supérieures à 100 m/s pour la composante axiale et jusqu'à 60 m/s pour la composante radiale), même si en sortie de creuset (V_s), elles sont déjà plus faibles (de l'ordre de 10-20 m/s). Il est nécessaire de chercher à les minimiser pour limiter les éjections du silicium liquide contenu dans le creuset. A l'aide d'une régression multiple réalisée avec le logiciel STATGRAPHICS, l'influence des paramètres opératoires sur les vitesses du gaz près du creuset a été quantifiée. Pour cela, un cas de « référence » a été défini : le cas n°1 dans le Tableau 21. Pour obtenir l'équation adimensionnée par régression multiple, nous avons considéré la variation relative des

paramètres par rapport au cas de référence, c'est-à-dire le rapport entre la valeur pour un cas donné sur la valeur pour le cas de référence. La relation suivante a été obtenue, avec le carré du coefficient de corrélation linéaire (R^2) égale à 0,87 (voir Figure 122) :

$$Vitesse_r \left(\frac{m}{s} \right) = 82.5 + 13.8 * \frac{H_2(\%vol)}{25} + 39.3 * \frac{Débit (L/min)}{44} - 85.1 * \frac{d_{t-c} (mm)}{155} + 8.6 * \frac{L_p (mm)}{120} - 26 * \frac{d_t (mm)}{8} \quad (73)$$

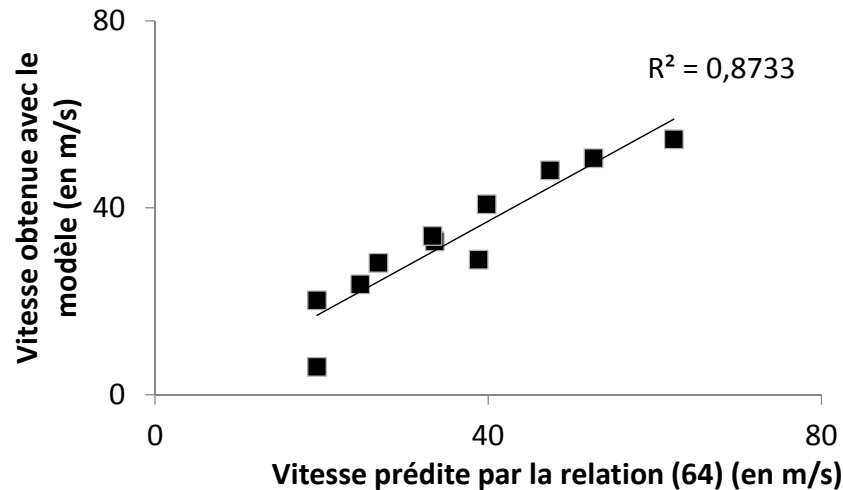


Figure 122 : Corrélation entre les résultats numériques de la vitesse radiale du gaz au niveau du creuset et les valeurs prédites par la relation (73)

Plus le coefficient de pondération du paramètre considéré est élevé, plus son influence sur la vitesse est importante. Le signe indique également dans quel sens la vitesse évolue. Un signe négatif, comme par exemple pour la distance torche-creuset, indique que la vitesse diminue lorsque ce paramètre augmente alors qu'un signe positif, comme par exemple pour le débit de gaz plasmagène, indique que la vitesse augmente lorsque ce paramètre augmente.

La composante radiale maximale de la vitesse près du creuset est conditionnée par les paramètres suivants, classés selon les coefficients de pondération donnés par la relation (73), par ordre décroissant :

- *la distance torche/creuset* (coefficient : -85,1) : en éloignant le creuset de la sortie de torche, l'écoulement est ralenti près du creuset, du fait d'un refroidissement plus important du jet.
- *le débit de gaz plasmagène* (coefficient : 39,3) : les vitesses du jet en sortie de tuyère sont plus élevées pour de forts débits de gaz.
- *le diamètre de tuyère* (coefficient : -26) : le jet est plus détendu et donc plus ralenti avec une tuyère élargie. De plus, l'effet Venturi qui induit un entraînement du gaz périphérique froid est plus important avec un jet rapide.

- *la teneur en hydrogène* (coefficient : 13,8) : le jet de plasma est plus rapide, du fait de la plus faible densité de l'hydrogène.
- *la longueur du prolongateur* (coefficient : 8,6) : le prolongateur gaine l'écoulement jusqu'au creuset, ce qui augmente les vitesses près de ce dernier.

b. Température du creuset

La température du creuset est un paramètre important pour le procédé, puisqu'il est nécessaire de maintenir le silicium en fusion ($T_f = 1414^\circ\text{C}$) dans le creuset, comme cela sera expliqué au chapitre suivant.

Les prédictions numériques de la température du creuset sont résumées dans le Tableau 22. Elles montrent que cette température dépend principalement de la composition du gaz plasmagène, en particulier de sa teneur en hydrogène qui augmente les transferts thermiques par sa conductivité thermique plus élevée, et d'autre part, de la puissance thermique fournie par la torche au système.

Conditions opératoires – Distance Creuset/Torche : 155 mm						Température moyenne de creuset
Cas	Courant d'arc	Débit de gaz	Teneur en H_2	Enthalpie massique du gaz	Puissance thermique	
	A	NI/min	%	MJ/kg	kW	K
A	600	60	25%	19,5	25	1760
B	600	60	0%	6,5	11	1270
C	600	44	25%	19	18	1630
D	600	44	0%	8	10	1150
E	300	60	25%	9	12	1400
F	400	60	25%	16	14	1530
G	700	60	0%	9	14,5	1370

Tableau 22 : Influence des conditions plasma sur la température moyenne du creuset

En effet, pour des puissances thermiques proches (cas F et G) ou pour des enthalpies massique de gaz équivalentes (cas E et G), l'ajout d'hydrogène dans le mélange de gaz conduit à une augmentation de la température du creuset. Par ailleurs, pour la même teneur d'hydrogène (cas A et C) et le même courant d'arc, la température du creuset est plus élevée pour un débit de gaz plus élevé à cause de l'augmentation de la tension d'arc (arc allongé) et de la diminution des pertes thermiques à l'anode (couche froide plus épaisse).

Pour une condition de fonctionnement de torche donnée, les paramètres géométriques du système torche-prolongateur-creuset (présence ou non d'un prolongateur, sa longueur, la distance creuset-torche) influent de manière non négligeable sur le chauffage du creuset par l'écoulement gazeux (Tableau 23). Le rapprochement du creuset de la sortie de torche augmente la température du creuset, puisque l'écoulement en contact avec le creuset est plus chaud. En gainant l'écoulement et en limitant le refroidissement en aval par le mélange avec le gaz environnant, la présence d'un prolongateur permet également d'augmenter sensiblement la température du creuset.

Conditions opératoires : 600A - 44 L/min – Ar-H ₂ (25%vol)			Température de creuset (K)
Distance Torche-Creuset (mm)	Longueur Prolongateur	Prolongateur (Oui/Non)	
85	60	Oui	1700
100	-	Non	1650
105	80	Oui	1670
155	-	Non	1520
155	120	Oui	1630
180	120	Oui	1400

Tableau 23 : Influence de la configuration expérimentale sur la température moyenne du creuset

Une régression multiple a également été établie entre la température du creuset et les paramètres opératoires. La relation est la suivante, avec le carré du coefficient de corrélation linéaire (R^2) égale à 0,84 (voir Figure 123) :

$$\begin{aligned}
 \text{Température}_{\text{creuset}} (K) & \quad (74) \\
 &= 1110 + 409.5 * \frac{\text{Courant (A)}}{600} - 397.3 * \frac{d_{t-c}(mm)}{155} + 376.3 \\
 &\quad * \frac{H_2(\%vol)}{25} + 117.7 * \frac{L_p(mm)}{120}
 \end{aligned}$$

La température du creuset dépend principalement des paramètres suivants, classés selon les coefficients de pondération donnés par la relation (74), par ordre décroissant :

- *le courant d'arc* (coefficient : 409) : en augmentant le courant d'arc, le flux thermique apporté au creuset par le plasma est plus élevé,
- *la distance torche-creuset* (coefficient : -397) : en réduisant la distance entre le creuset et la sortie de torche, le creuset est plus proche des zones chaudes du jet de plasma,
- *la teneur en hydrogène* (coefficient : 376) : la conductivité thermique du gaz conditionne en grande part les transferts thermiques entre l'écoulement et le creuset,

- la longueur du prolongateur (coefficient : 118) : le prolongateur gaine l'écoulement jusqu'au creuset, ce qui augmente légèrement les transferts thermiques au creuset.

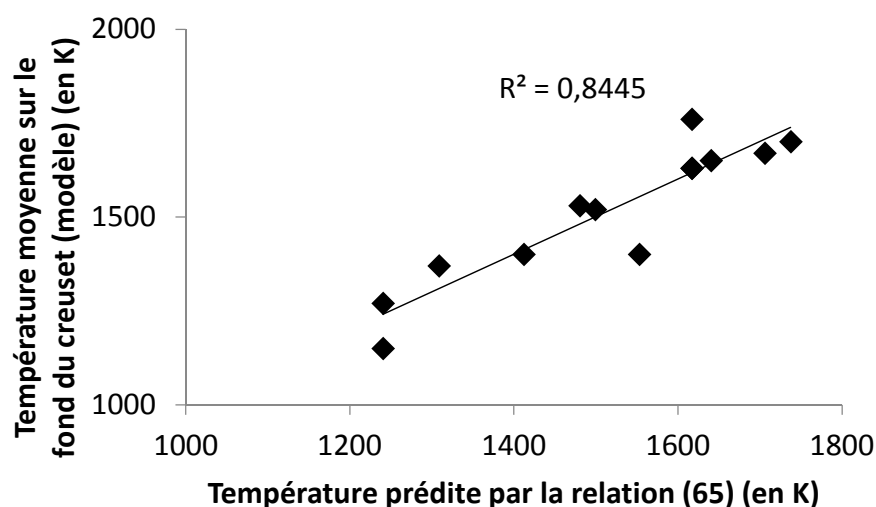


Figure 123 : Corrélation entre les résultats numériques et les valeurs de la température du creuset déduites avec la relation (74)

c. Bilan

L'influence des paramètres géométriques et opératoires de la torche sur la vitesse de l'écoulement au niveau du creuset et sur la température moyenne du creuset a été étudiée pour définir une configuration expérimentale permettant à la fois de limiter ces vitesses pour réduire les éjections de silicium liquide hors du creuset, et de maintenir une température du creuset le plus proche possible de la température de fusion de silicium.

L'étude paramétrique a montré que les paramètres maximisant la température du creuset sont aussi ceux qui augmentent les vitesses près du creuset, comme l'illustre le Tableau 24.

Il est donc difficile à la fois de maintenir de faibles vitesses de gaz au niveau du creuset et un creuset suffisamment chaud ; un compromis sera donc indispensable pour certains paramètres, en particulier pour la distance torche-creuset.

Cette étude numérique a permis de contribuer au dimensionnement de la configuration expérimentale, présentée dans le 0 (voir paragraphe IV.1.3).

<i>Paramètres</i>	Courant d'arc	Proportion d'hydrogène	Débit de gaz plasmagène	Tuyère de la torche	Distance Torche-Creuset	Longueur du prolongateur
<i>Evolution du paramètre</i>	↑	↑	↑	↑	↑	↑
<i>Vitesse au voisinage du creuset (V_r)</i>	-	--	-	++	+++	-
<i>Température de creuset (T_c)</i>	+++	++	0	0	--	+
+ : dans le sens de l'effet recherché / - : dans le sens contraire de l'effet recherché / 0 : influence négligeable						

Tableau 24 : Résumé de l'influence de certains paramètres opératoires ou géométriques sur la vitesse du gaz au voisinage du creuset et sur la température du creuset.

III.3.4. Bilan de l'étude numérique

Le modèle mis en place a permis de simuler (i) l'écoulement d'un jet de plasma généré par une torche à plasma de type arc soufflé et (ii) le traitement thermocinétique de particules de silicium injectées dans ce jet de plasma. Les simulations numériques ont montré l'influence des conditions opératoires de la torche et du confinement du jet de plasma sur l'écoulement gazeux et sur le traitement des particules. Les principales conclusions de ces simulations sont les suivantes :

- Les caractéristiques du jet en sortie de torche (température, vitesse et composition) sont conditionnées par les paramètres électrothermiques, eux-mêmes dépendant du courant d'arc, de la nature et du débit du mélange de gaz plasmagène, et de la géométrie de la chambre d'arc (en particulier le diamètre de la tuyère).
- Le refroidissement du jet de plasma qui s'écoule dans un gaz froid au repos est conditionné par la turbulence qui s'initie en périphérie du jet et la nature de l'atmosphère dans laquelle s'écoule le jet de plasma. Il est limité lorsque le jet de plasma est lent ou encore lorsque il s'écoule en atmosphère d'argon.
- L'utilisation d'une tuyère de confinement en graphite (prolongateur) retarde et réduit le niveau de turbulence dans l'écoulement plasma et se traduit par un allongement du jet de plasma, en retardant le mélange avec l'atmosphère périphérique. Cependant, l'efficacité du prolongateur dépend également de la distance entre la sortie de torche et

l'entrée du prolongateur. Du gaz environnant froid est aspiré par effet Venturi dans l'inter-espace entre la torche et le prolongateur ; il limite le refroidissement du jet de plasma grâce à la couche de gaz froid qui s'écoule le long des parois internes du prolongateur et réduit les transferts thermiques vers celles-ci.

Le traitement des particules de silicium et leurs temps de séjour dans le jet de plasma sont conditionnés par les caractéristiques (vitesse et enthalpie du gaz) des zones de l'écoulement traversées par les particules. La fusion et l'évaporation des particules de silicium sont favorisées par :

- une teneur en hydrogène de 25%vol (augmentation de la conductivité thermique du gaz et donc des transferts plasma-particules) et un courant d'arc élevé (augmentation de l'enthalpie du plasma),
- une tuyère de plus grand diamètre (8mm). Elle favorise l'obtention de jets de plasma plus lents et donc des temps de séjour des particules plus importants,
- une atmosphère contrôlée : argon, argon-hydrogène,
- la présence de pièces de confinement, comme une tuyère de confinement, qui conduit à l'allongement du jet.

L'optimisation des paramètres géométriques et de fonctionnement de la torche a montré qu'il est difficile de maintenir à la fois des vitesses de gaz faibles près du creuset et une température de creuset élevée ($> T_{f_{\text{silicium}}}$). En effet, la réduction des vitesses du jet est favorisée par une grande distance entre la torche et le creuset et par des jets de plasmas peu enthalpiques (ex : argon) alors que l'augmentation de la température du creuset est favorisée par une courte distance entre la torche et le creuset et par des plasmas très enthalpiques (ex : argon-hydrogène).

L'ensemble des simulations numériques a contribué au dimensionnement du banc expérimental, présenté dans le 0, en particulier pour le choix de la géométrie du prolongateur et de certaines caractéristiques géométriques du système « torche-prolongateur-creuset ».

Par ailleurs, la comparaison de deux technologies de torche à plasma (torche à « cathode froide » et torche à « cathode chaude ») a été également abordée en se basant sur le modèle développé. Les résultats des simulations numériques sont présentés dans l'Annexe 7. L'objectif de cette comparaison est d'appréhender le changement de technologie lors d'une éventuelle mise à une échelle supérieure du procédé. En effet, les caractéristiques électrothermiques (courant et tension d'arc, rendement thermique, géométrie de tuyère) des deux technologies sont assez différentes, ce qui entraîne des différences notables dans les champs de température et de vitesse, à l'émergence du jet.

Chapitre IV. Etude expérimentale

L'étude expérimentale a eu pour objectif d'étudier le procédé à deux étapes, développé et décrit dans le paragraphe II.3.1, et de valider la faisabilité de la purification des déchets de silicium pulvérulent avec ce procédé. Elle s'est appuyée sur les résultats des calculs thermodynamiques (paragraphe II.2) et les tendances dégagées par l'étude numérique (Chapitre III). Les essais réalisés à l'échelle du laboratoire et couplés à des analyses de la matière traitée ont permis de caractériser l'effet physico-chimique du plasma sur les particules de silicium oxydées.

Plusieurs poudres de silicium ont été utilisées (Tableau 8 au paragraphe II.1) : une sciure issue de la découpe diamant (I1-0), une sciure issue de la découpe slurry (RH3-0), une poudre de concassage (FE1-0) et une poudre de silicium commerciale (TE1-0).

L'étude a été menée en trois phases.

La première a consisté à étudier la première étape du procédé, c'est-à-dire le traitement dans le jet de plasma des particules de silicium oxydé. L'objectif était de définir les conditions opératoires favorisant la désoxydation du silicium. Pour s'affranchir des difficultés de distribution de la sciure jusqu'au jet de plasma, dans un premier temps, une poudre commerciale, composée de particules de silicium de taille micrométrique, a été utilisée. Cependant, la teneur initiale en oxygène ($<0,1\%$ pds) de la poudre étant inférieure à la limite de détection du moyen d'analyse de la teneur en oxygène (Annexe 1), cette poudre a été pré-oxydée à l'air dans un four (1200°C) et pour des durées d'oxydation variables (de 0,5 à 6h) pour modifier de façon contrôlée la teneur en oxygène de la poudre (Figure 124). Dans un second temps, la purification de déchets de silicium (I1-0, RH3-0, FE1-0) a été étudiée.

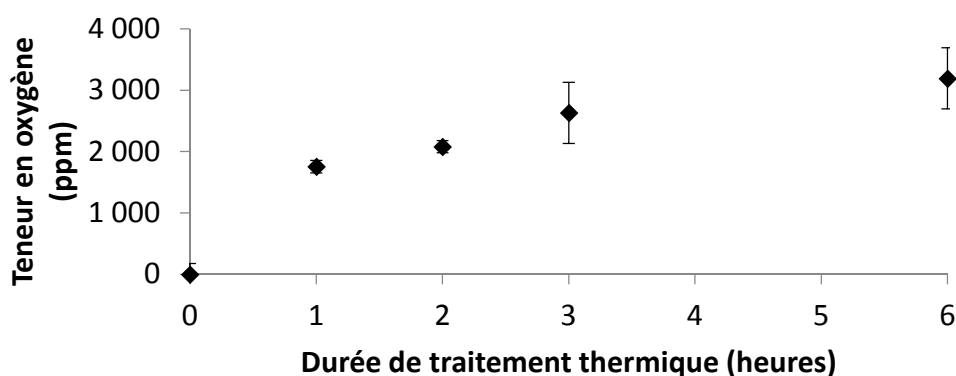


Figure 124 : Influence de la durée de pré-oxydation sur la teneur en oxygène de la poudre TE1-0

La seconde phase de l'étude a porté sur l'étude de la deuxième étape du procédé, c'est-à-dire la fusion de la poudre de silicium maintenue dans un creuset et fondue par l'écoulement généré par la torche à plasma. L'objectif de cette phase était de déterminer si cette étape avait

un effet sur la purification du silicium. Pour cela, des pastilles de sciure compactée ont été fondues soit par le jet de plasma soit dans un four en atmosphère d'argon.

Enfin, la dernière phase de l'étude a consisté à produire des lingots de silicium de quelques dizaines de grammes, à partir de différents déchets de silicium et avec différentes conditions opératoires. L'objectif de cette phase était de valider la faisabilité de purifier des déchets de silicium avec le procédé développé dans ces travaux de thèse.

Les moyens de caractérisations physico-chimiques de la matière traitée sont présentés en Annexe 1.

Ce chapitre commence par décrire le moyen d'essai développé puis présente les résultats des différentes phases de l'étude expérimentale.

IV.1. Description du moyen d'essai

IV.1.1. Banc expérimental

Le schéma du procédé est présenté sur la Figure 126. Les essais sont réalisés sous une atmosphère non oxydante (argon/argon-hydrogène) dans une chambre (Figure 125) en acier inoxydable à double paroi refroidie par circulation d'eau à la pression du réseau de ville (4 bars - 27 l/min). Sa hauteur est de 1 mètre et son diamètre intérieur est égal à 0,3 m. Deux hublots en quartz permettent l'observation du traitement de la poudre lors du déroulement de l'essai.

La torche à plasma, présentée au paragraphe II.3.2, est introduite dans la chambre par l'intermédiaire d'un fourreau en acier inoxydable sur lequel elle est vissée.

Le tube de transport de la poudre est également inséré dans la chambre à travers un passage étanche. Les moyens de distribution et d'injection de la poudre sont présentés plus en détail dans le paragraphe IV.1.2.

En sortie de la chambre, un extracteur de gaz (débit nominal : 700 m³/h) ventile l'atmosphère de la chambre et une vanne pointeau permet de contrôler la surpression dans la chambre, mesurée par un manomètre. Une soupape et un disque de rupture en graphite permettent de palier aux surpressions accidentelles (> 1 bar relatif).

Le dégazage préliminaire de la chambre (environ 50 mbar) est réalisé à l'aide d'une pompe à vide primaire (16 m³/h). La chambre est ensuite remplie à l'argon avant la réalisation des essais. Les entrées d'air sont estimées inférieures à 0,1 l/min à pression atmosphérique. Lors du traitement plasma, la teneur en oxygène a été estimée autour de 0,05% en volume (soit 500 ppm) à l'aide d'une sonde zircone.

Un système d'acquisition de données a été mis en place pour suivre les évolutions de la tension d'arc, du bilan thermique de la torche et de la chambre refroidie et enfin, pour contrôler les températures de l'atmosphère environnant le creuset et celle des gaz en sortie de chambre.



Figure 125 : Montage expérimental

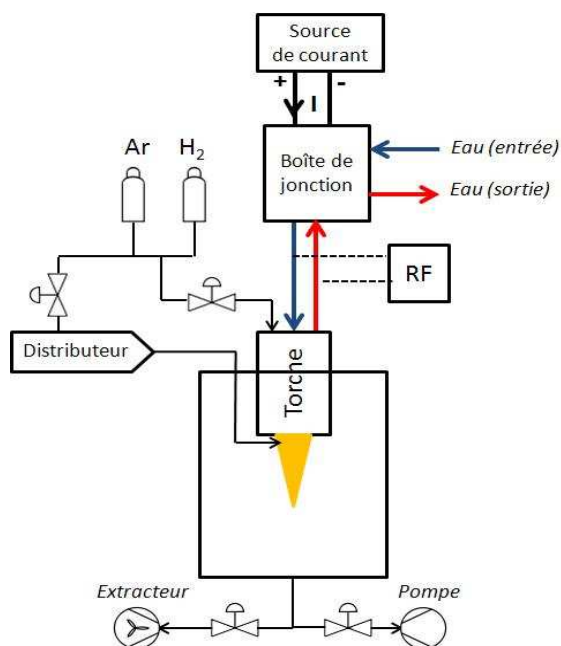


Figure 126 : Schéma du procédé de traitement des déchets de silicium

IV.1.2. Distribution et injection de la poudre

La difficulté de distribuer la sciure de silicium par transport gazeux a conduit à développer un distributeur de poudre adapté aux poudres fines, agglomérées et de faible coulabilité.

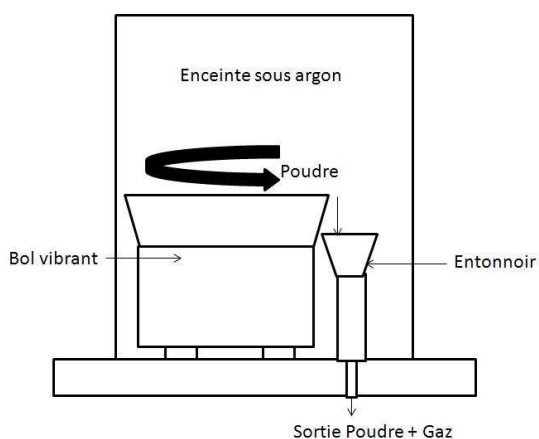


Figure 127 : Distributeur à bol vibrant



Figure 128 : Bol vibrant et entonnoir de sortie

Les distributeurs utilisés en projection plasma ne permettent pas de transporter ce type de poudre à des débits massiques convenables (> 5 g/min) et avec des débits de gaz porteur limités (< 10 NI/min), sans colmatage fréquent du circuit d'alimentation de poudre. Pour les poudres qui ont une bonne coulabilité comme la poudre de concassage, le transport a été assuré par un dispositif à bol vibrant (Figure 128) pour lequel les particules sont entraînées par centrifugation à l'aide d'un moteur vibrant à travers les rainures du bol jusqu'à un entonnoir (Figure 127). Les particules sont ensuite fluidisées par le gaz porteur jusqu'à la sortie de l'injecteur à travers des tubes de convoyage.

Dans un premier temps, l'alimentation de la sciure de silicium dans le jet de plasma a été assurée par un lit fluidisé classique (Figure 129), noté α , puis un lit fluidisé modifié, noté β . Le premier permet d'obtenir un débit massique de 2 g/min avec des débits élevés de gaz porteur (> 10 NI/min) alors que le second permet d'atteindre 3 g/min avec des débits de gaz porteur plus faibles (de 3 à 8 NI/min).

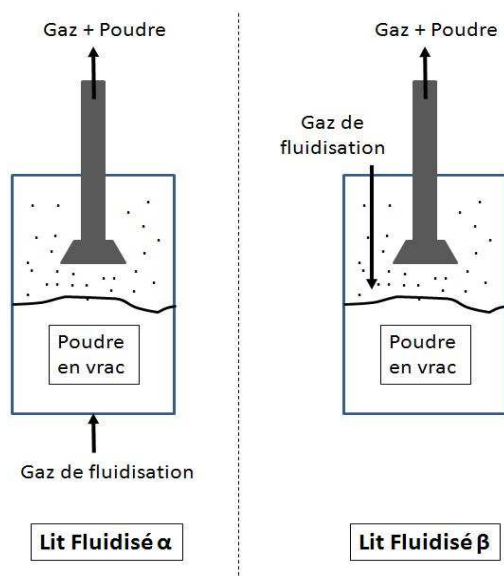


Figure 129 : Schéma des distributeurs de poudre par lit fluidisé

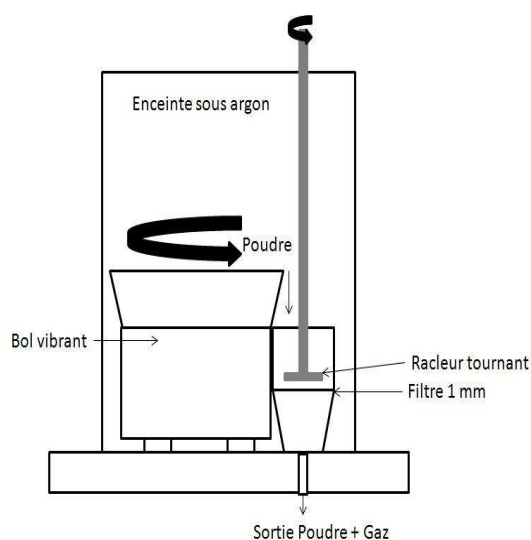


Figure 130 : Distributeur à racleur tournant

Dans un second temps, à partir du principe du bol vibrant, un moyen de distribution a été développé pour augmenter les débits massiques jusqu'à 10 g/min au mieux, avec un débit de gaz porteur de 5 NI/min (Figure 130). La poudre est placée dans le bol vibrant et les particules sont entraînées jusqu'à l'entonnoir de sortie, dans lequel est placé un filtre (maille d'ouverture de 500 μ m). Un racleur tournant est positionné dans l'axe de l'entonnoir et au-dessus du filtre afin de casser les agglomérats et de permettre le passage des particules à travers les mailles du filtre. Les particules sont alors fluidisées par le gaz porteur et transportées jusqu'à la sortie de l'injecteur.

Le Tableau 25 résume les différentes caractéristiques des distributeurs de poudre utilisés pour la sciure I1-0.

Distributeur	Bol vibrant	Lit Fluidisé α	Lit Fluidisé β	Racleur tournant
Débit de gaz Porteur	5-10 NI/min	10-20 NI/min	3-8 NI/min	2-6 NI/min
Débit de poudre	< 0,5 g/min	< 2 g/min	< 3 g/min	< 10 g/min
Colmatage	fréquent	fréquent	peu fréquent	rare
Remarques	-	-	débit irrégulier	-

Tableau 25 : Performances des distributeurs de poudre pour la sciure I1-0

L'injecteur de poudre est un tube de diamètre interne égal à 2 mm. Il a été positionné (Figure 131) soit en interne (en noir sur la Figure 131) soit en externe à la torche (en rouge sur la Figure 131).

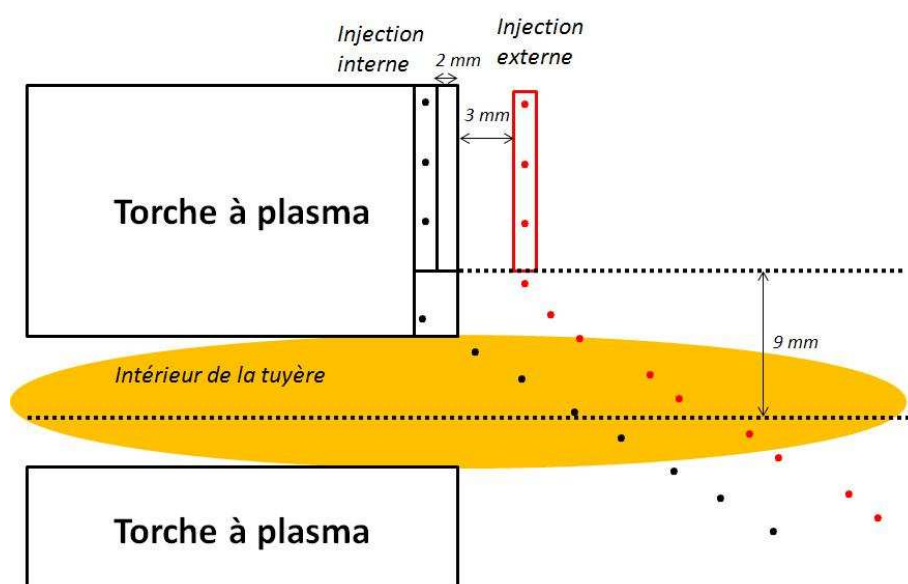


Figure 131 : Injection de la poudre en interne ou en externe à la torche

IV.1.3. Configurations expérimentales

Différentes configurations du réacteur ont été testées dans le but de définir celles qui permettaient la meilleure tenue en température du montage et un traitement efficace de la sciure de silicium. Nous présentons les deux principales configurations qui répondaient le mieux à ces critères.

- **Configuration A : collecte des particules après traitement dans le jet de plasma - Etude de la 1^{ère} étape du procédé (Figure 132) :**

Les particules sont injectées et traitées dans le jet de plasma qui les accélère vers un tube de collecte, en acier inoxydable de 45 mm de diamètre et de 700 mm de longueur. Les particules resolidifiées sont collectées au fond du tube.

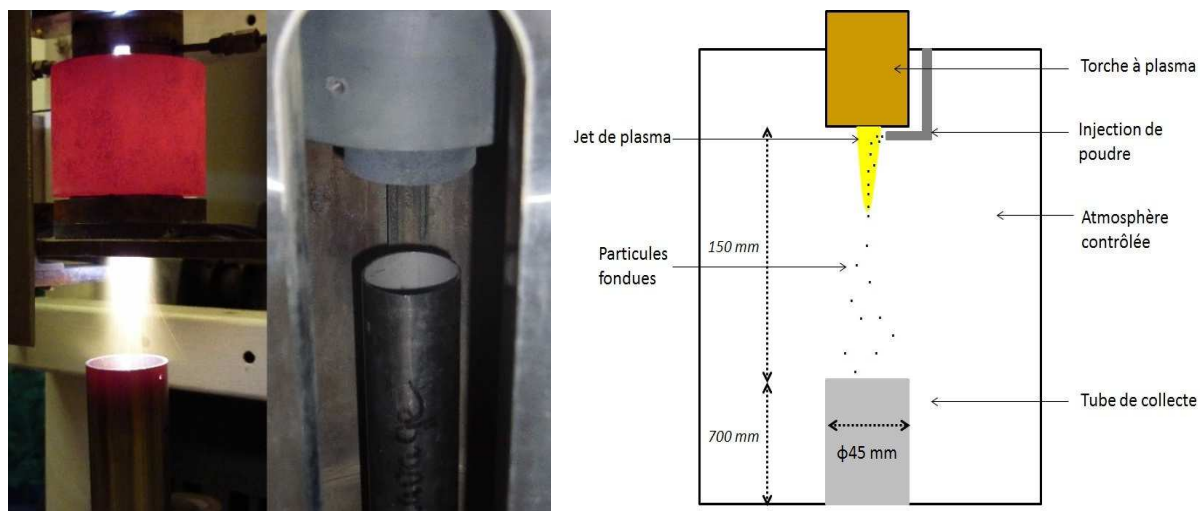


Figure 132 : Système de collecte en vol des particules après traitement dans le jet de plasma

- **Configuration B : montage incluant un creuset et un prolongateur en graphite - Etude de la 2^{ème} étape du procédé et de l'ensemble du procédé (Figure 133) :**

Cette configuration est utilisée pour étudier l'ensemble du procédé, c'est-à-dire le traitement des particules dans le jet de plasma suivi d'un traitement dans le bain liquide contenu dans le creuset. Son dimensionnement a été basé sur les prédictions de l'étude numérique, présentées dans le Chapitre III. Les paramètres géométriques utilisés pour le système « torche-prolongateur-creuset » sont précisés dans la Figure 134. Une variante de cette configuration a également été utilisée pour étudier le procédé sans le prolongateur en graphite (Figure 135).

Pour l'étude de la deuxième étape du procédé, la sciure compactée est placée dans le creuset et directement fondue par le jet de plasma.

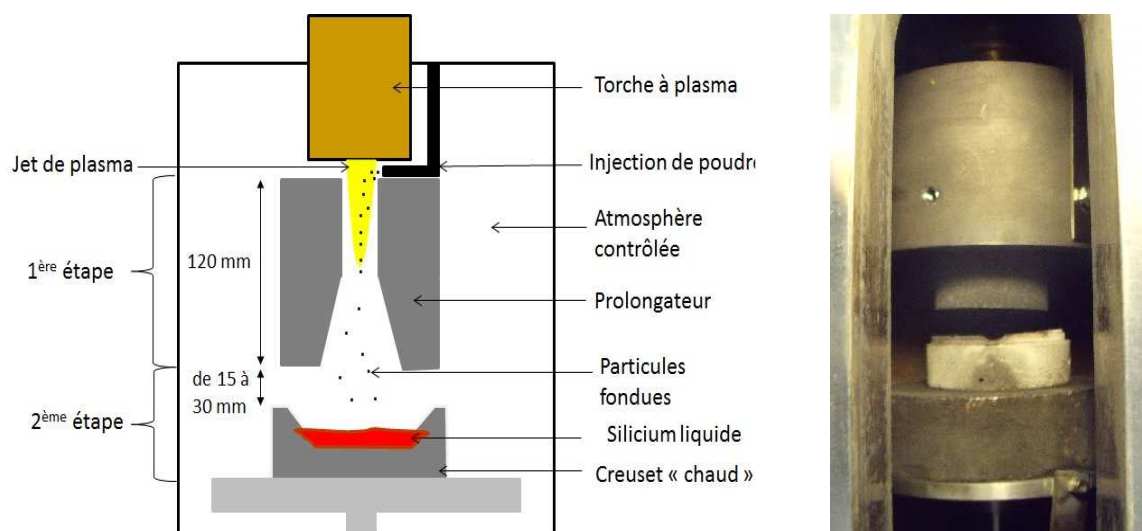


Figure 133 : Procédé de purification de silicium

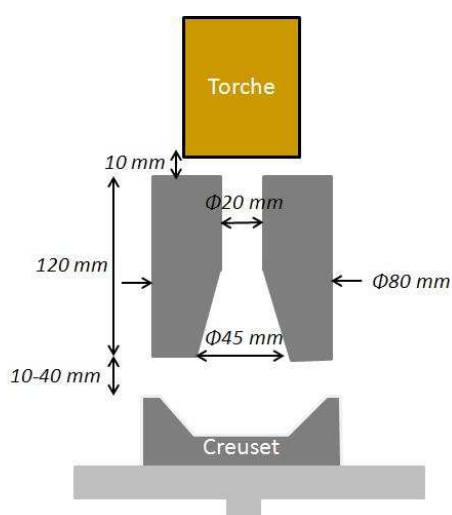


Figure 134 : Caractéristiques géométriques de la configuration expérimentale

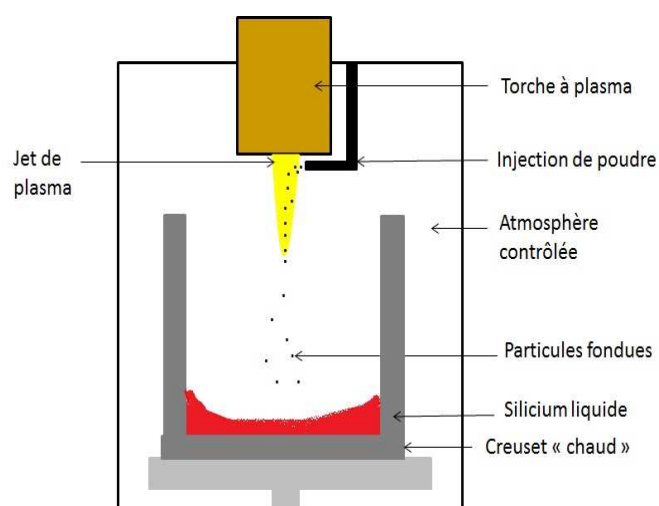


Figure 135 : Procédé de purification de la sciure (sans prolongateur)

IV.1.4. « Indicateurs de performances » du procédé plasma

Plusieurs critères ont été définis pour comparer les performances du procédé, en terme de purification de la poudre traitée et des rendements matière et énergie.

Le taux de désoxydation (ou de décarburation) a été défini comme le rapport entre la teneur en oxygène (ou en carbone) de la poudre après traitement plasma à la teneur en oxygène (ou en carbone) de la matière brute :

$$\text{Désoxydation (\%)} = \frac{\text{Teneur}_{\text{finale}} \text{ en O (\%pds)} - \text{Teneur}_{\text{initiale}} \text{ en O (\%pds)}}{\text{Teneur}_{\text{initiale}} \text{ en O (\%pds)}} \quad (75)$$

$$\text{Décarburation (\%)} = \frac{\text{Teneur}_{\text{finale}} \text{ en C (\%pds)} - \text{Teneur}_{\text{initiale}} \text{ en C (\%pds)}}{\text{Teneur}_{\text{initiale}} \text{ en C (\%pds)}} \quad (76)$$

Le rendement matière du procédé a été défini comme le rapport de la masse du lingot collectée dans le creuset à la masse de sciure injectée :

$$R_m(\%) = \frac{\text{Masse du lingot de Si (g)}}{\text{Masse de sciure injecté (g)}} \quad (77)$$

Pour tenir compte du rendement de récupération du silicium, un facteur égal à la teneur en silicium de la matière brute a été ajouté dans la relation ci-dessus.

$$R_{Si}(\%) = \frac{\text{Masse du lingot de Si (g)}}{\text{Masse de sciure injecté (g)} * \text{Teneur en Si du déchet (\%wt)}} \quad (78)$$

La consommation énergétique du procédé a été définie comme le rapport de la puissance électrique consommée par la torche à plasma (en régime stationnaire, pendant l'injection de la poudre) à la quantité de matière collectée dans le creuset :

$$NRJ \left(\frac{KWh}{kg} \right) = \frac{\text{Puissance électrique (kW)}}{\text{Débit injecté} \left(\frac{kg}{h} \right) * R_m (\%)} \quad (79)$$

IV.2. Résultats de l'étude expérimentale

IV.2.1. Etude de la première étape : désoxydation en vol de particules de silicium partiellement oxydées

a. Utilisation d'une poudre de silicium commerciale pré-oxydée

Pour s'affranchir des problèmes de coulabilité de la sciure et de son injection dans le jet de plasma, une première campagne d'essais a été réalisée avec une poudre de silicium, sphéroïdisée par plasma inductif et commercialisée par la société *Tekna (TE1-0)*. La pureté de cette poudre est supérieure à 99%(massique) et les particules ont des diamètres compris entre 50 et 100 μm ($d_{50} = 75 \mu\text{m}$).

L'étude a porté sur l'influence des paramètres opératoires de la torche (courant d'arc, composition et débit du gaz plasmagène, diamètre de tuyère) et de la teneur initiale en oxygène de la poudre sur le traitement des particules. L'influence de la position de l'injecteur de la poudre et du prolongateur en graphite a également été étudiée. Pour cette étude, la configuration A, définie au paragraphe IV.1.3, a été utilisée.

i. Influence de la teneur d'oxyde initiale de la poudre

L'influence de la teneur initiale en oxygène de la poudre sur le traitement des particules en plasma a été étudiée pour des conditions opératoires de torche fixées : plasma Ar-H₂, 600 A, diamètre de tuyère : 8 mm. Les principaux résultats de cette étude sont résumés dans le Tableau 26.

Courant	Ar	H ₂	Durée de pré- oxydation à 1200°C	Enthalpie spécifique du plasma	Teneur en oxygène de la poudre		Taux de désoxydation
A	L/min		h	MJ/kg	Avant (%pds)	Après (%pds)	%
600	33	5	0	16,8	<0,1	<0,1	-
			0,5		0,76	0,56	26%
			1		1,01	0,73	28%
			3		1,52	1,21	21%
			6		1,85	1,38	25%

Tableau 26 : Essais réalisés avec la poudre de silicium commerciale oxydée avant son traitement en plasma

La teneur en oxygène après traitement est d'autant plus élevée que la teneur originale en oxygène de la poudre était élevée (Figure 136), ce qui doit s'expliquer par les temps de séjour des particules dans le jet de plasma identiques pour tous ces essais. La désoxydation de la poudre, quantifiée par le rapport entre la diminution du taux d'oxygène de la poudre après traitement sur sa teneur initiale, est de l'ordre de 20 à 25%.

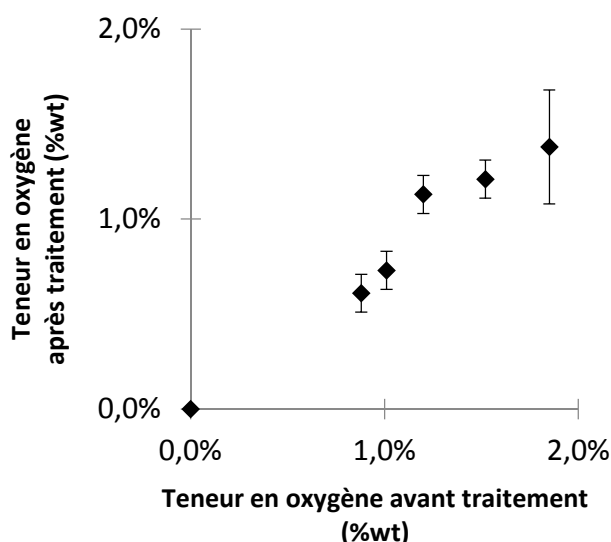


Figure 136 : Influence de la teneur initiale de la poudre en oxygène sur sa teneur finale

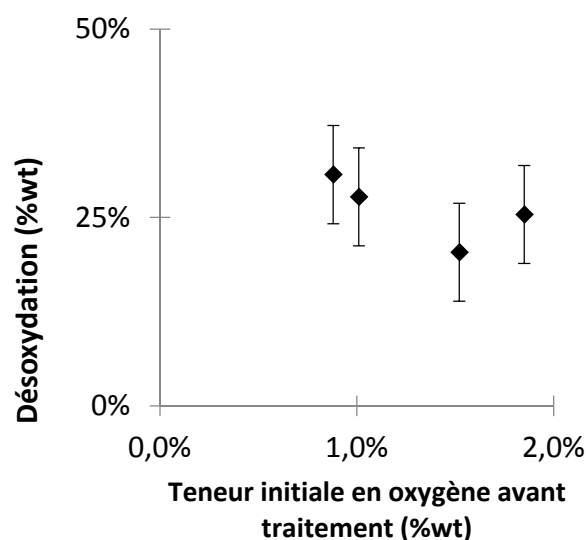


Figure 137 : Influence de la teneur initiale de la poudre en oxygène sur le taux de désoxydation

ii. Influence des conditions plasma

L'influence des paramètres opératoires de la torche à plasma (composition et débit du gaz plasmagène, courant d'arc) sur le traitement des particules de silicium a été étudiée, pour une poudre de silicium pré-oxydée pendant 3 h à 1200°C (teneur en oxygène avant traitement : 1,52%pds). Les conditions de l'étude et les résultats sont résumés dans le Tableau 27. L'ensemble de ces essais a été réalisé sans le prolongateur, avec une injection externe de la poudre et une tuyère de diamètre égal à 8 mm.

Courant d'arc	Ar	H ₂	P _{th}	Enthalpie spécifique	Teneur en oxygène de la poudre (%pds)		Désoxydation
A	NI/min		kW	MJ/kg	Avant traitement	Après traitement	%
600	33	5	15,4	16,8	1,52	1,21	21%
550	33	5	13,9	15,0		1,23	19%
500	33	5	12,6	13,6		1,22	20%
600	33	0	9,6	9,6		1,05	31%
600	33	2,5	14,2	15,4		1,11	27%
600	33	7,5	16,3	17,2		1,36	11%
600	33	10	17,8	19,1		1,49	2%
300	60	0	3,8	2,3		1,03	32%
600	45	15	25,0	19,6		1,51	1%
600	20	He : 20	14,0	17,1		1,05	31%

Tableau 27 : Essais réalisés avec une poudre de silicium pré-oxydée et différentes conditions plasma (diamètre de tuyère : 8 mm)

La Figure 138 présente la variation du taux de désoxydation de la poudre en fonction de l'enthalpie spécifique du plasma. Celle-ci ne semble pas avoir une incidence directe sur la désoxydation par le traitement plasma.

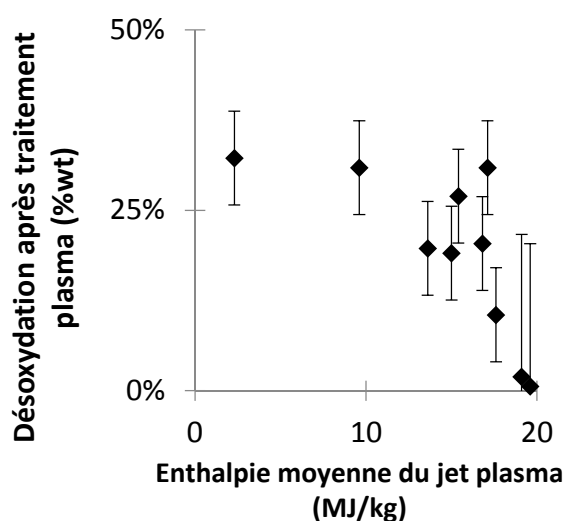


Figure 138 : Influence de l'enthalpie spécifique du plasma sur le taux de désoxydation de la poudre après traitement plasma

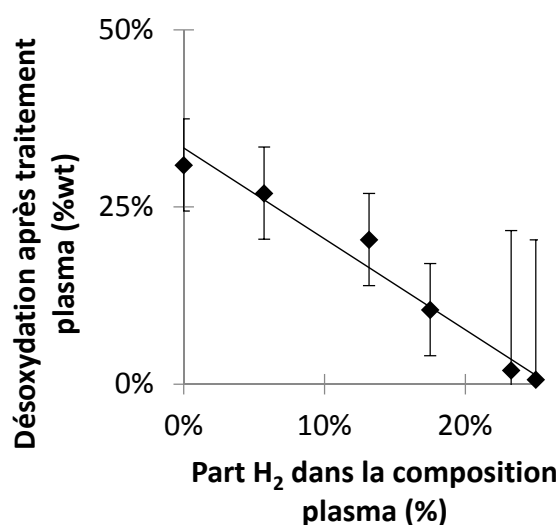


Figure 139 : Influence du pourcentage d'hydrogène sur le taux de désoxydation de la poudre après traitement plasma

Le taux de désoxydation diminue lorsque le pourcentage d'hydrogène dans le gaz plasmagène augmente (Figure 139). Cette augmentation s'accompagne en effet d'une augmentation de la conductivité thermique du gaz et donc du flux thermique aux particules. Comme les résultats numériques l'ont montré (paragraphe III.3.1), l'évaporation superficielle des particules s'intensifie. Si la volatilisation de l'oxyde en surface est liée aux phénomènes de vaporisation, la tendance observée expérimentalement n'est pas cohérente avec ce qui était attendu. Les essais ont, en effet, montré que le taux de désoxydation est plus important avec un plasma d'argon qui présente une conductivité thermique et une enthalpie spécifique moins importantes qu'un plasma d'argon-hydrogène.

Pour expliquer ce désaccord, plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

1. L'ajout d'hydrogène dans le mélange de gaz plasmagène conduit à une augmentation des vitesses de l'écoulement et donc une diminution des temps de séjour des particules dans le jet de plasma (Figure 140), comme l'ont montré les simulations (paragraphe III.3.1). De plus, le jet de plasma devient aussi plus turbulent et le mélange avec le gaz froid environnant contenant de l'air résiduel provenant des fuites de la chambre est accru.

La vitesse du jet de plasma, en sortie de la tuyère, a été estimée, à partir du débit de gaz plasmagène, de sa densité à la température enthalpique et de la section de la tuyère, à partir de la relation suivante :

$$Vitesse\ du\ jet\ \left(\frac{m}{s}\right) = \frac{m_g \left(\frac{kg}{s}\right)}{S_t (m^2) * \rho_{Te} \left(\frac{kg}{m^3}\right)} \quad (80)$$

où m_g est le débit massique de gaz plasmagène, S_t la section de la tuyère et ρ_{Te} la densité du gaz à la température enthalpique. Cette température est déduite de l'enthalpie massique moyenne du plasma E_m , définie au paragraphe II.3.2 (relation (20)).

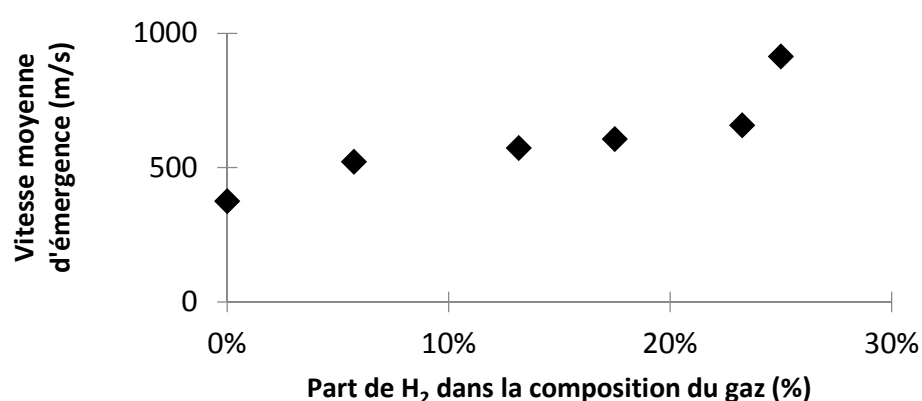


Figure 140 : Influence du pourcentage d'hydrogène sur les vitesses du jet de plasma en sortie de torche

2. L'ajout d'hydrogène dans le gaz plasmagène conduit à une augmentation de la température des particules à cause de sa conductivité thermique élevée et les particules de silicium deviennent plus réactives vis-à-vis de l'oxygène contenu dans l'air résiduel de la chambre.
3. L'ajout d'hydrogène dans le gaz plasmagène peut aussi favoriser l'évaporation en surface des particules. La vapeur formée pourrait se recondenser sur la particule de silicium sous forme de particules fines, rapidement oxydées lors de la mise à l'air des particules traitées à l'argon pur ou à l'argon-hydrogène (Figure 141).

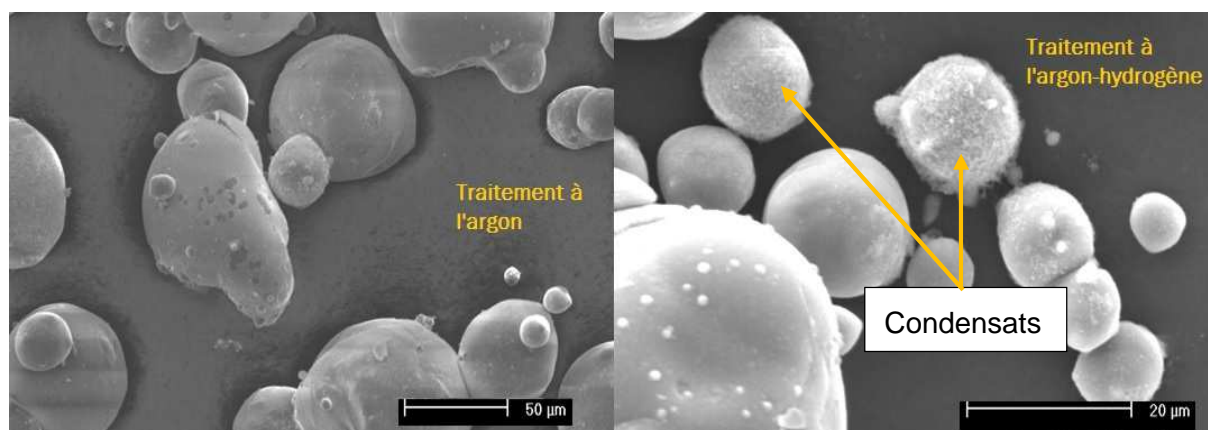


Figure 141 : Morphologie des poudres traitées à l'argon (à gauche) et à l'argon-hydrogène (à droite)

iii. Influence du diamètre de la tuyère

L'influence du diamètre de la tuyère de la torche à plasma sur le taux de désoxydation des particules de silicium a été étudiée, pour une poudre de silicium pré-oxydée (avec une teneur en oxygène initiale de 1,52%pds). Les résultats sont résumés dans le Tableau 28. L'ensemble des essais a été réalisé sans le prolongateur, avec une injection externe de la poudre et pour des conditions plasma identiques : plasma Ar-H₂, 600 A.

Courant	Ar	H ₂	Diamètre de Tuyère	Enthalpie du gaz	Teneur en oxygène de la poudre		Taux de désoxydation
A	L/min		mm	MJ/kg	Avant traitement (%pds)	après traitement (%pds)	%
600	33	5	6	16,4	1,52	1,14	25%
			8	16,8		1,21	21%
			10	17,0		0,73	52%
			12	16,6		0,51	67%

Tableau 28 : Principaux résultats des essais réalisés avec une poudre pré-oxydée pour différents diamètres de tuyère

Le taux de désoxydation augmente avec le diamètre de tuyère (Figure 142). Les jets de plasma sont alors plus lents et le temps de séjour des particules dans le jet de plasma sont donc plus longs. Aussi, un jet plus lent limite l'entraînement de l'air résiduel dans la zone de traitement de la poudre, comme l'ont montré les simulations numériques (paragraphe III.3.1).

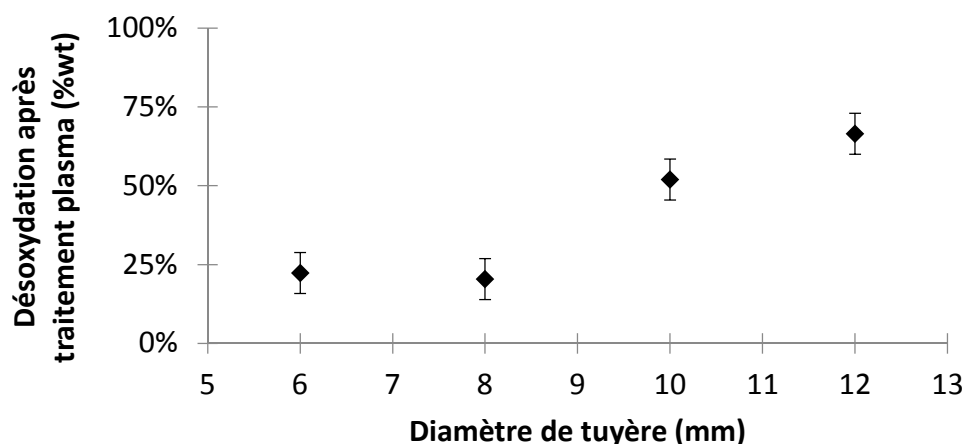


Figure 142 : Influence du diamètre de la tuyère sur le taux de désoxydation après traitement plasma

iv. Influence de l'atmosphère de la chambre et du mode d'injection de la poudre

Les principaux résultats de l'étude de l'influence du prolongateur (voir Figure 134 pour les paramètres géométriques), de la position d'injection de la poudre (interne ou externe) et de l'atmosphère de traitement (contrôlée ou non) sur le taux de désoxydation de la poudre sont présentés dans le Tableau 29. Les conditions opératoires de la torche (courant d'arc, diamètre de tuyère et mélange de gaz plasmagène) ont été maintenues constantes pendant les essais. L'atmosphère est considérée comme contrôlée lorsqu'il y a eu un dégazage préliminaire et un remplissage à l'argon, avant la réalisation de l'essai.

Courant	Ar	H ₂	Atmosphère	Injection de la poudre	Prolong.	Teneur en oxygène de la poudre		Désoxy- dation
A	L/min					avant (%pds)	après (%pds)	%
600	33	5	contrôlée	Ext.	Non	1,52	1,21	21%
600	33	5	Non contrôlée	Ext.	Non		1,59	-4%
600	33	5	contrôlée	Int.	Non		0,92	40%
600	33	5	contrôlée	Int.	Oui		0,32	69%

Tableau 29 : Principaux résultats des essais réalisés avec une poudre pré-oxydée pour différents atmosphères de traitement et positions d'injection de la poudre

Les essais ont montré que l'injection interne de la poudre et l'utilisation d'un prolongateur « chaud » en graphite améliorent la désoxydation en vol de la poudre de silicium oxydée (Figure 143). L'utilisation du prolongateur conduit à une légère contamination de la poudre en carbone après le traitement plasma (<0,1% pds de carbone avant traitement contre 0,3%pds de carbone après traitement).

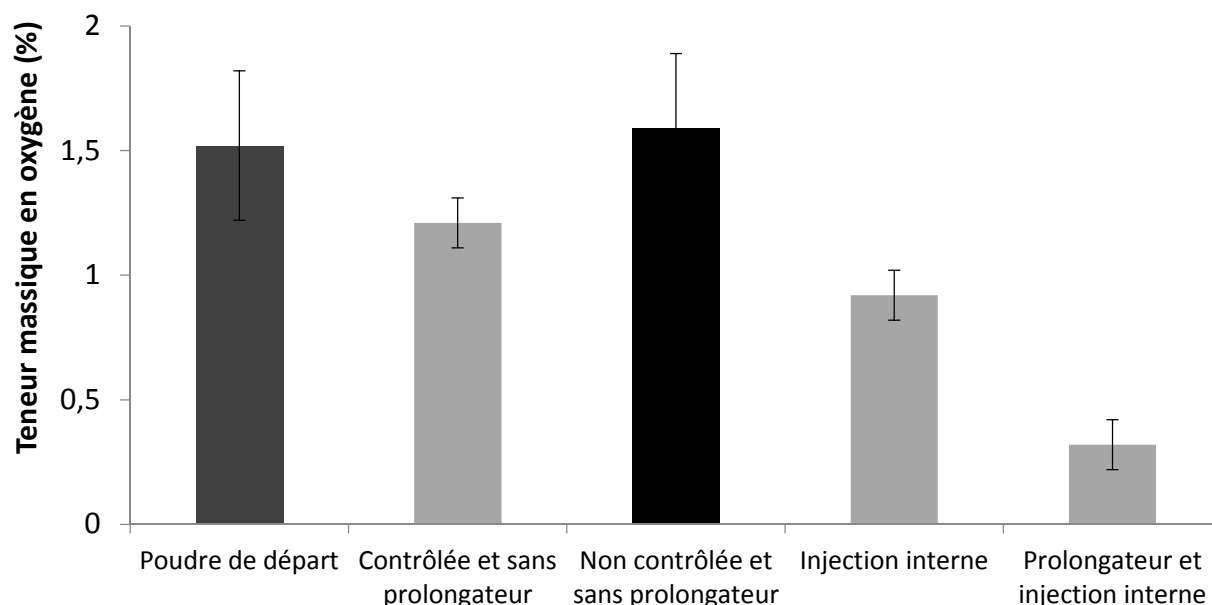


Figure 143 : Comparaison des teneurs de la poudre en oxygène selon les conditions expérimentales (poudre de silicium pré-oxydée 3 heures à 1200°C)

L'essai où l'atmosphère n'était pas contrôlée (atmosphère d'air) a conduit à une légère oxydation de la poudre traitée par plasma : 1,52%pds en oxygène avant traitement contre 1,59%pds en oxygène après traitement.

Il est à noter que la qualité du gaz plasma n'a pas d'incidence notable sur le taux de désoxydation. En utilisant de l'argon de haute pureté (impuretés < 5 ppm), le taux de désoxydation n'a pas été amélioré par rapport à un essai avec un gaz de qualité moyenne (impuretés de l'ordre de 100 ppm) : environ 20% dans les deux cas.

Ces résultats suggèrent que des temps de séjour plus longs dans les zones chaudes du plasma favorisent la désoxydation des particules. En effet, le prolongateur allonge le jet de plasma et l'injection interne de la poudre permet d'allonger les trajectoires des particules dans les zones chaudes du jet de plasma.

L'entraînement de l'air dans la zone de traitement semble également influencer la désoxydation des particules. Lorsque l'atmosphère n'est pas contrôlée et contient une quantité d'air élevée, les particules ne sont pas désoxydées. Le confinement du jet par le prolongateur en graphite réduit l'entraînement du gaz ambiant qui contient de l'air résiduel, en limitant la turbulence du jet comme cela a été mise en évidence par le modèle (paragraphe III.3.1).

v. Observation des particules collectées et bilan

Cette étude expérimentale de la première phase du procédé à partir d'une poudre commerciale pré-oxydée a montré que les particules sont partiellement désoxydées lors de leur traitement en vol dans le jet de plasma.

De plus, l'observation de la section des particules au microscope électronique à balayage en mode rétrodiffusé a mis en évidence la disparition de la couche d'oxyde, après traitement plasma. En effet, en se basant sur le contraste chimique observé en mode rétrodiffusé et les analyses EDS (Figure 146, Figure 147), les particules pré-oxydées (durée de pré-oxydation : 6 h) avant traitement présentent une couche d'oxyde de l'ordre du μm (Figure 144) alors qu'après traitement plasma, cette dernière n'est plus observée (Figure 145). Les conditions opératoires de la poudre traitée par plasma sont les suivantes : plasma Ar- H_2 , 38 NI/min, H_2 : 13%vol, 600 A, diamètre de tuyère : 8 mm. Une injection externe de la poudre a été utilisée et l'essai a été réalisé en l'absence du prolongateur en graphite.

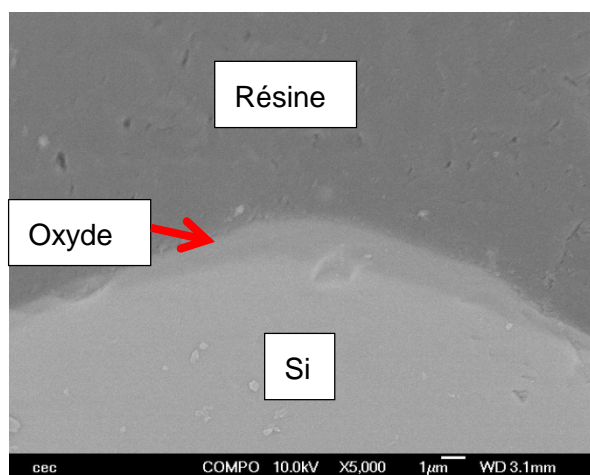


Figure 144 : Section d'une particule de silicium pré-oxydée pendant 6 heures observée au MEB (mode rétrodiffusé)

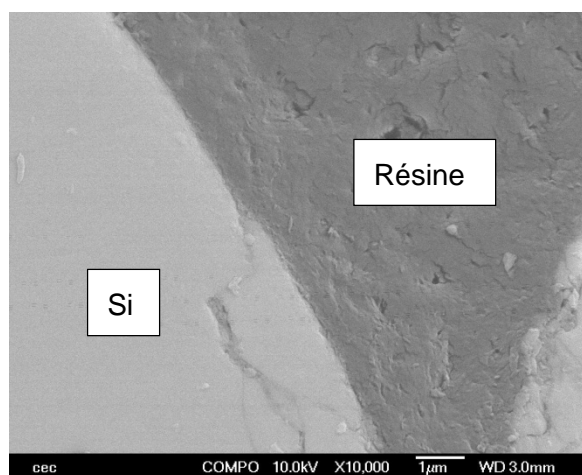


Figure 145 : Section d'une particule de silicium traitée par plasma observée au MEB (mode rétrodiffusé)

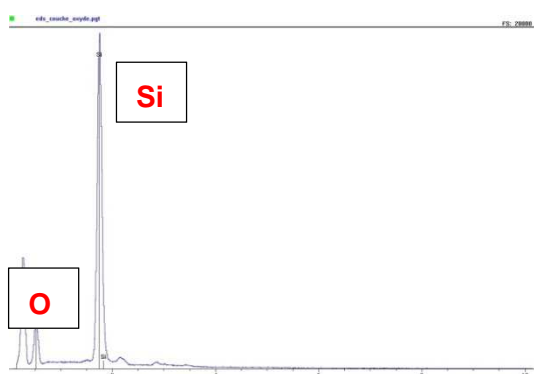


Figure 146 : Analyse EDS de la couche d'oxyde avant traitement

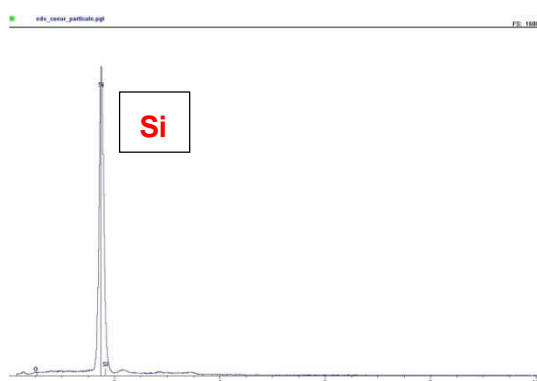


Figure 147 : Analyse EDS de la particule de silicium cristallin après traitement

Les distributions granulométriques de la poudre (Figure 148), avant et après traitement plasma, sont relativement proches, quelles que soient les conditions opératoires. La vaporisation semble donc se limiter à la couche d'oxyde, pour ces tailles de particules.

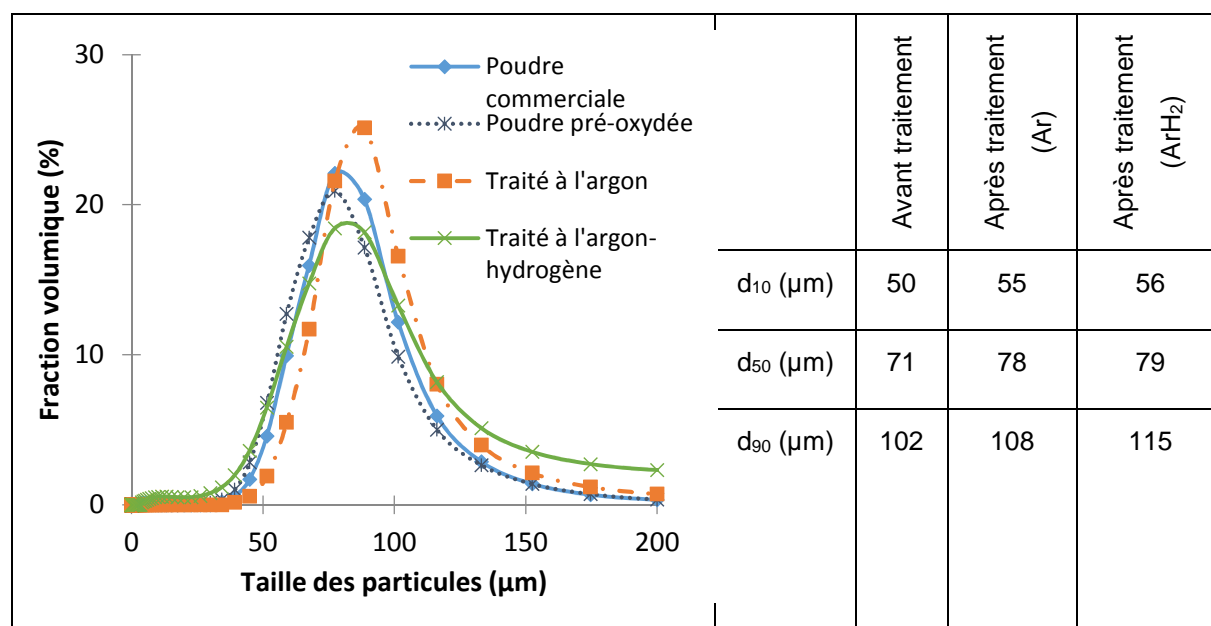


Figure 148 : Distribution granulométrique des poudres, avant et après traitement plasma

L'ensemble des résultats montre que la désoxydation de la poudre de silicium injectée dans le jet de plasma est régie principalement par la vitesse du jet de plasma (Figure 149). En effet, comme l'ont montré les simulations numériques (paragraphe III.3.1), un jet de plasma plus lent permet d'augmenter les temps de séjour des particules dans les zones chaudes de l'écoulement et réduit l'entraînement du gaz périphérique, contenant de l'air résiduel provenant des fuites de la chambre et/ou d'un dégazage incomplet (teneur en O₂ de l'ordre de 500 ppm). Cette tendance est confirmée par les résultats des essais avec une injection interne de la poudre qui conduit également à un allongement du temps de séjour des particules et avec le confinement du jet de plasma par un prolongateur en graphite qui limite l'entraînement de l'air et favorise l'allongement du jet de plasma.

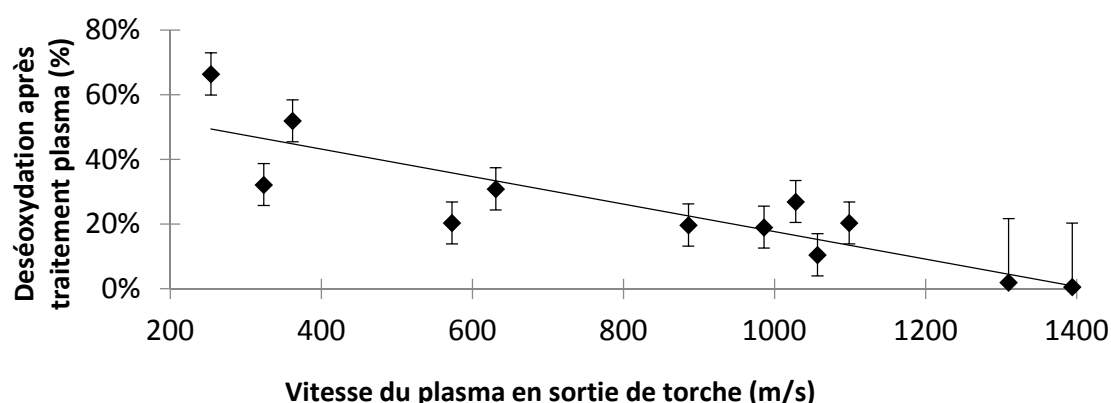


Figure 149 : Influence de la vitesse du jet de plasma (relation (80)) en sortie de torche sur le taux de désoxydation des particules

b. A partir de déchets de silicium

Les particules des sciures de silicium (I1-0, RH3-0) et de la poudre de concassage (FE1-0) ont été collectées et analysées en vol après leur traitement en plasma.

i. Injection de la sciure de silicium dans un jet de plasma

L'injection de particules fines dans un jet de plasma implique de leur donner une quantité de mouvement au point d'injection légèrement supérieure à celle du jet de plasma en ce point.

Il faut noter que les poudres de sciure sont composées de particules fines (diamètre moyen des grains autour de 4-5 μm) et que les moyens généralement utilisés pour observer in situ le traitement des particules en plasma [305] ne sont pas adaptés pour les tailles de particules inférieures à 10 μm .

Pour optimiser les conditions d'injection de la poudre, le dispositif SDC@, développé au SPCTS, a été utilisé. Il comporte une caméra CCD qui donne la distribution du flux lumineux émis par les particules chaudes dans une section perpendiculaire à la direction du jet de plasma [310]. Il permet d'optimiser le débit de gaz porteur pour des conditions de plasma données (Figure 150) ; par exemple, pour les jets de plasma Ar-H₂, ce débit doit être de l'ordre de 4-5 NI/min contre 2 NI/min pour les jets de plasma Ar.

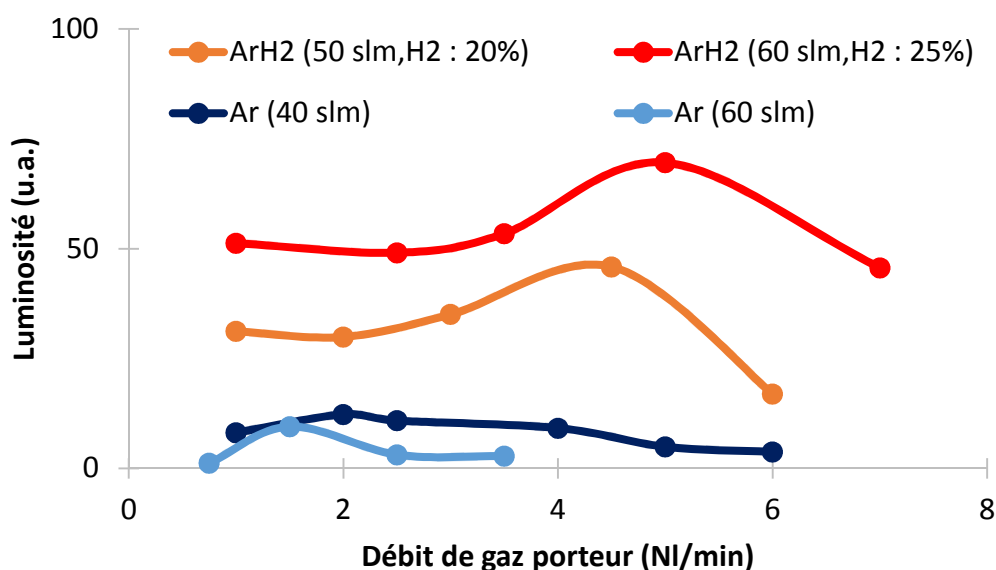


Figure 150 : Influence du débit de gaz porteur sur le flux lumineux émis par les particules dans le panache du jet de plasma (courant d'arc : 600 A, injection interne de la poudre, sans prolongateur)

Les particules issues de la sciure ont été collectées en sortie d'injecteur, après balayage d'une plaque métallique sur laquelle est placé un ruban adhésif double face. L'objectif était d'estimer la taille des particules avant leur injection dans le jet de plasma et de vérifier qu'elles sont bien désagglomérées en sortie d'injecteur, les particules ayant une forte tendance à s'agglomérer.

La Figure 151 montre que les particules sont désagglomérées lors de leur fluidisation par le gaz porteur, puisque leurs diamètres sont de l'ordre de quelques micromètres ($<10\text{ }\mu\text{m}$), ce qui correspond à la taille des particules élémentaires de la poudre initiale.

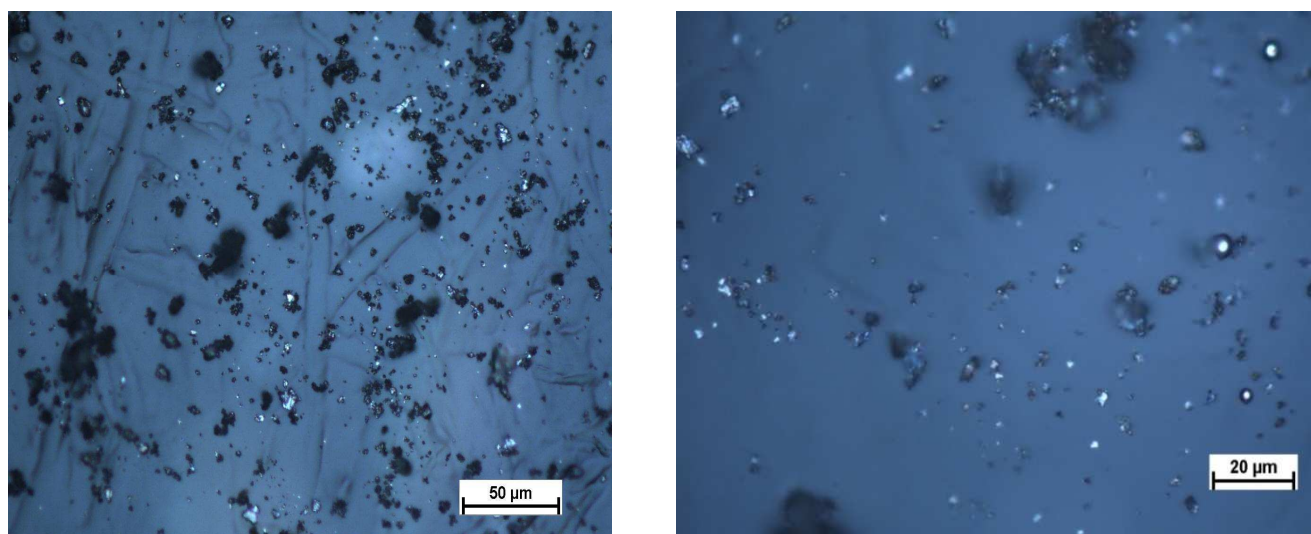


Figure 151 : Particules de sciure collectées en sortie d'injecteur (observation au microscope optique)

ii. Effet du traitement plasma sur la composition chimique de la matière traitée

Les résultats de différents essais représentatifs de cette phase expérimentale sont résumés dans le Tableau 30. Plusieurs déchets de silicium ont été traités : I1-0, RH3-0, FE1-0. L'ensemble des essais a été réalisé avec le prolongateur, une injection interne de la poudre et un diamètre de tuyère de la torche de 8 mm.

	Déchet	Plasma	Enthalpie spécifique	Lieu de collecte	Teneur en carbone de la poudre (%pds)		Teneur en oxygène de la poudre (%pds)		Surface spécifique (m^2/g)	
			MJ/kg		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
A	I1-0	Ar	9,6	Tube	1,8	0,2	22,0	34,2	8	31
A1	I1-0	Ar	9,6	Parois froides		1,5-3		42,0		89
B	I1-0	Ar-H ₂	15,5	Tube		0,9		34,8		29
C	RH3-0	Ar	9,6	Tube	9,6	1,6	17,2	42,0	-	-
D	FE1-0	Ar	9,6	Tube	-	-	1,5	0,6	0,4	0,5

Tableau 30 : Résultats des analyses chimiques de différents déchets de silicium après leur traitement plasma

Les particules des sciures (I1-0 et RH3-0) n'ont pas subi de désoxydation notable après le premier étage du procédé plasma. La désoxydation est cependant effective pour la poudre de concassage (FE1-0) après son traitement en vol. En revanche, les teneurs en carbone ont diminué pour l'ensemble des essais réalisés avec les sciures, lorsque la matière traitée est collectée dans le tube. La décarburation est également confirmée par l'analyse XPS de la poudre I1-0 (Tableau 31, Annexe 2) où la teneur massique en carbone à l'extrême surface a été divisée par 22 après le traitement plasma alors que l'augmentation de la teneur en oxygène est significative.

	Si (Si 2p)		O (O 1s)		C (C 1s)	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
Teneur massique (%)	29,7	47,0	36,6	51,5	33,7	1,5
Teneur molaire (%)	17,2	33,3	37,2	64,1	45,6	2,6
Energie des pics (eV)	103-104		532-533		285	

Tableau 31 : Analyse semi-quantitative (XPS) de l'extrême surface de la poudre I1-0 avant et après traitement plasma (XPS)

Il faut noter que les teneurs en oxygène et en carbone varient selon le lieu de collecte de la poudre traitée (Figure 152). Pour l'essai A, la teneur massique en oxygène de la matière collectée sur les parois refroidies de la chambre est égale à 42%pds, valeur qui est proche de celle de la silice pure (47%pds) contre 34%pds pour la poudre recueillie dans le creuset. La teneur en carbone de la poudre collectée (de 1,5% à 3%pds) dans les zones froides est en revanche proche de celle de la poudre brute (1.8%pds).

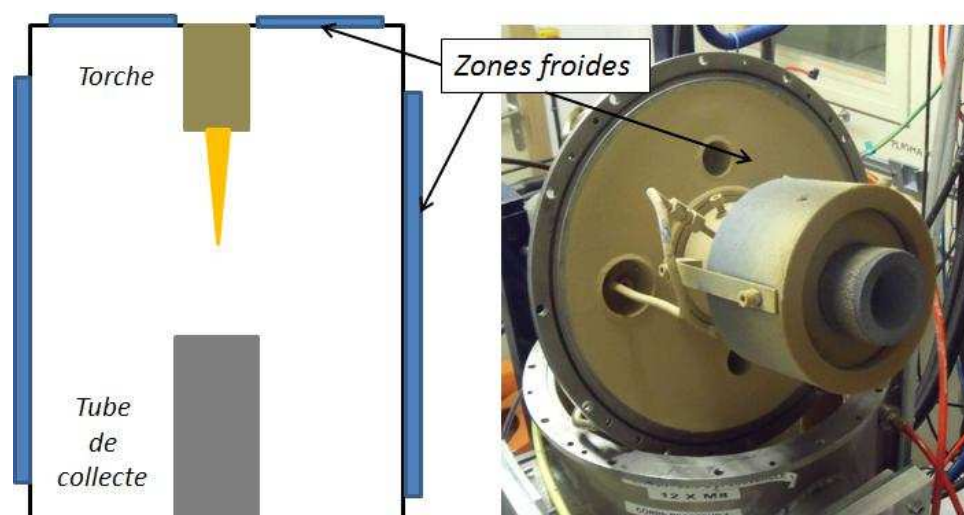


Figure 152 : Localisation des points de collecte de la poudre traitée

Comme cela a été mis en évidence par les simulations numériques (paragraphe III.3.1), la forte vaporisation des particules fines ($<10\ \mu\text{m}$) de silicium semble être à l'origine de cette oxydation de la matière traitée par plasma. En se refroidissant, la vapeur de silicium se

condense sous forme de particules fines qui s'oxydent lors de leur mise à l'air, après l'arrêt de l'essai.

Les résultats numériques ont montré que le taux de vaporisation des particules de silicium de 5 μm de diamètre ($d_{50}(\text{I1-0})$ de l'ordre de 4 μm) lorsqu'elles sont traitées dans un jet de plasma d'argon-hydrogène était supérieure à 90% et à 70% dans un jet de plasma d'argon. Par contre, les particules de 50 μm , représentatives de celles qui constituent la poudre de concassage FE1-0, ne sont que faiblement vaporisées (<5%).

Ces résultats ont été confirmés par les mesures de surface spécifique des particules traitées. Elle est quatre fois plus importante, après traitement plasma : par exemple, pour l'essai A, 8 m^2/g avant traitement contre 31 m^2/g (creuset) et 89 m^2/g (parois refroidies de la chambre) après traitement. Les mesures de la granulométrie de la poudre (Figure 153) montrent l'apparition d'une population de particules fines (<1 μm) dans le creuset où est collectée la matière traitée. Cette population est encore plus importante lorsque la poudre est collectée sur les parois refroidies de la chambre de traitement.

Dans le cas des poudres de concassage, les tailles de particules sont de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres, ce qui limite considérablement le phénomène de vaporisation. La distribution granulométrique est sensiblement la même après traitement.

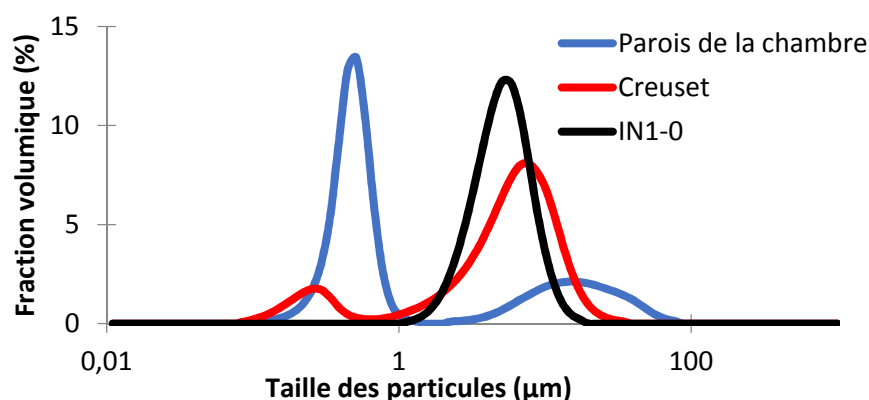


Figure 153 : Tailles des particules avant et après traitement plasma (essai A sur le Tableau 30)

L'oxydation du carbone par l'oxygène résiduel dans la chambre ou provenant de la volatilisation de la silice semble être le mécanisme le plus probable de décarburation.

iii. Effet du traitement plasma sur la morphologie de la matière traitée

La poudre issue de la découpe diamant (I1-0) traitée avec un plasma d'argon ou d'argon-hydrogène (Figure 155 pour l'essai A et Figure 156 pour l'essai B) est collectée sous forme d'une croûte dans le creuset (Figure 154) constituée de particules et de filaments très fins et agglomérés. Sur les parois refroidies de la chambre, la matière se présente sous forme de poudre brune très légère : elle est constituée d'agglomérats de particules très fines (<100 nm) produites par la condensation des vapeurs sur les surfaces refroidies (Figure 157, Figure

158). Les particules de la poudre issue de la découpe slurry (Figure 160) et de la poudre de concassage (Figure 159) présentent des traces de fusion (formes arrondies) et certains grains ont une forme sphérique.

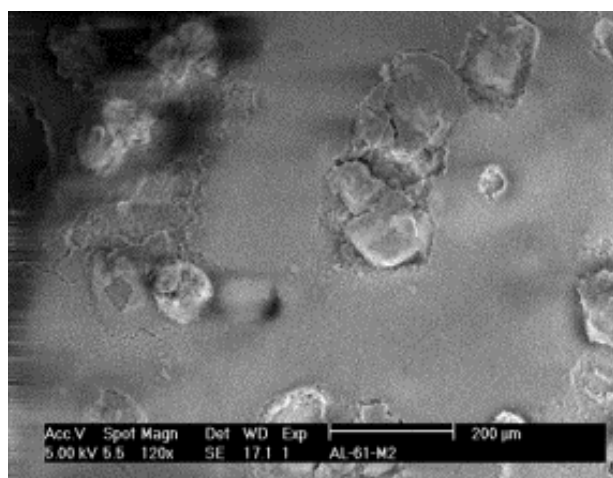


Figure 154 : Poudre I1-0 après traitement par plasma (Essai A) – x120

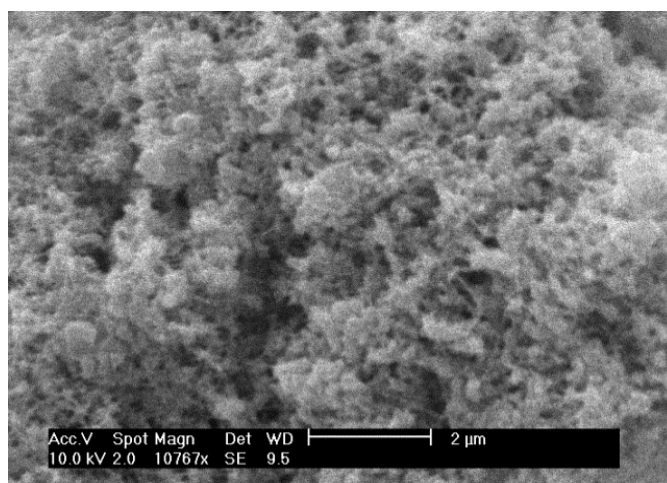


Figure 155 : Poudre I1-0 après traitement par plasma (Essai A) – x11000

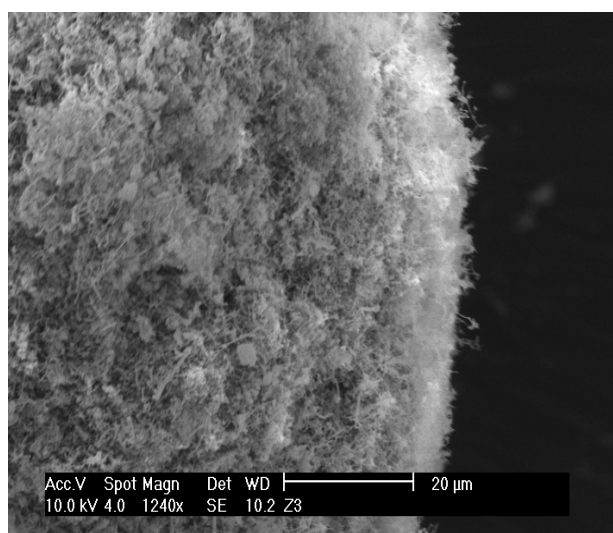


Figure 156 : Poudre I1-0 traitée par plasma (Essai B) – x1240

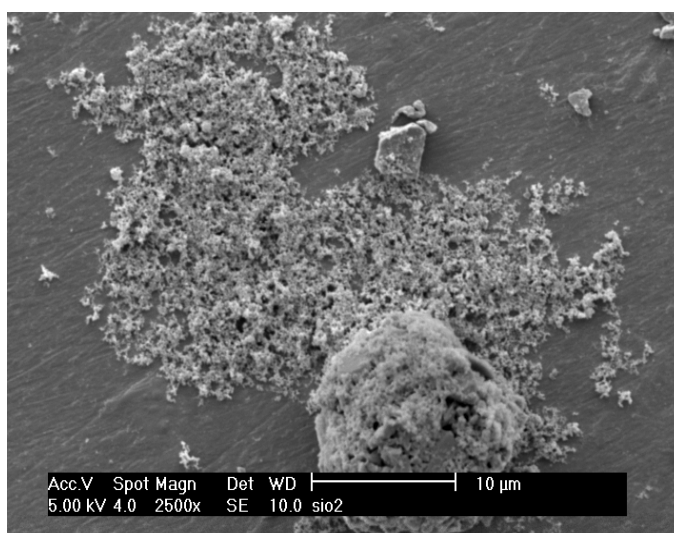


Figure 157 : Poudre I1-0 traitée par plasma et collectée dans les zones froides (Essai A) – x2500

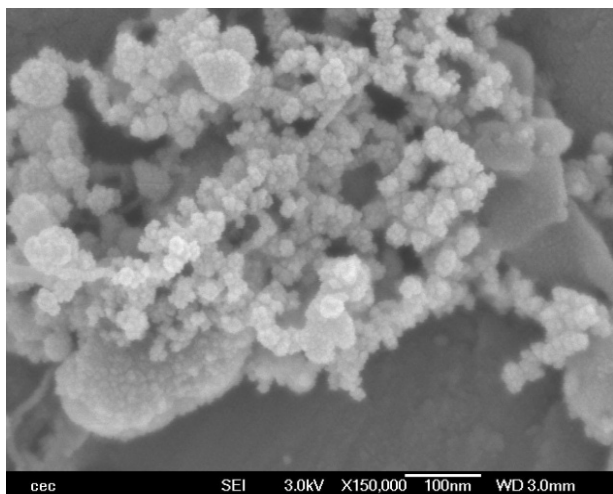


Figure 158 : Poudre I1-0 traitée par plasma et collectée dans les zones froides du réacteur (Essai A) – x150000

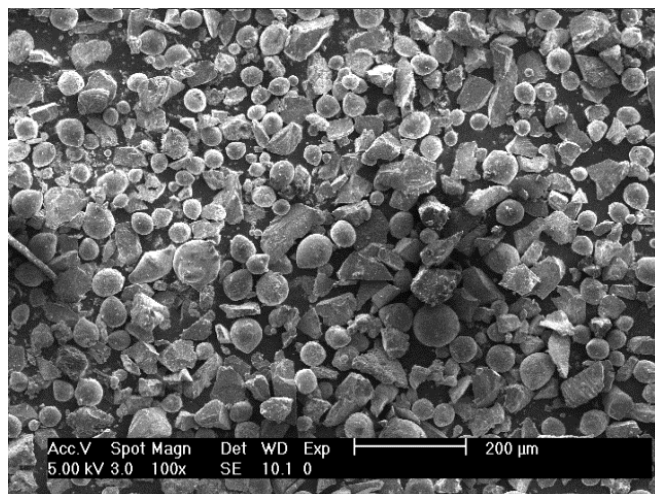


Figure 159 : Poudre de concassage (FE1-0) traitée par plasma (x100)

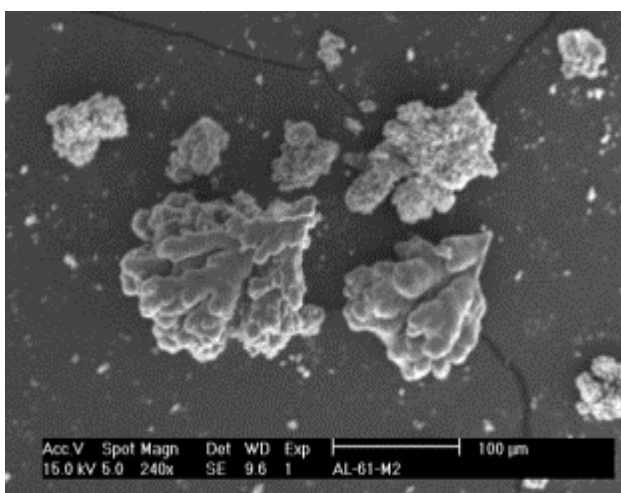


Figure 160 : Poudre RH3-0 traitée par plasma (x240)

iv. Bilan

L'étude des poudres après traitement plasma (analyse chimique, morphologie des particules, granulométrie, analyse BET) montrent que la vaporisation des particules fines (diamètre < 10 μm) conduit à l'augmentation de la surface spécifique de la matière après traitement ; la surface de l'échantillon exposée à l'air et donc sa teneur en oxyde augmentent lors de sa mise à l'air. Le carbone se vaporise lors du traitement en vol des particules et se « recondense » ensuite dans les zones froides de la chambre, sous forme de particules fines de carbone mélangées avec de la silice, elle-aussi recondensée.

Il est donc nécessaire de collecter les particules traitées en vol dans un bain liquide (2^{ème} étape du procédé) pour éviter une réoxydation des particules et aussi diminuer la surface spécifique du matériau traité.

IV.2.2. Etude de la deuxième étape du procédé : fusion de sciure compactée dans un creuset

Cette phase de l'étude a consisté à déterminer l'influence de la deuxième étape du procédé, c'est-à-dire, la fusion du silicium dans un creuset et l'agitation du bain par l'écoulement plasma. Des pastilles de sciure compactée ou pépites (Figure 161) ont été placées dans un creuset en graphite pour s'affranchir de la première étape du procédé, c'est-à-dire le traitement en vol des particules dans le jet de plasma.

L'écoulement plasma fond alors la pastille de silicium dans le creuset et assure également l'agitation de la phase liquide. Dans la littérature, des études sur la purification du silicium par plasma inductif [37] ont montré qu'un brassage de silicium liquide accélère le transfert de certaines impuretés, comme le bore ou l'oxygène dissous, vers la surface du bain et leur extraction de la phase liquide.

Les teneurs en oxygène et en carbone d'une pastille de sciure compactée (SiP3-0) fondue par plasma ou fondue dans un four en atmosphère d'argon sont également comparées dans le Tableau 32.

Matière	Traitement	Durée	Teneur en oxygène (%pds)		Teneur en carbone (%pds)	
		<i>min</i>	<i>Avant</i>	<i>Après</i>	<i>Avant</i>	<i>Après</i>
SiP3-0	Plasma / Tuyère : 8 mm	5	5,2 (+/- 0,5)	5,0 (+/- 0,5) *	3,1 (+/- 0,3)	0,8 (+/- 0,1) *
						2,3 (+/- 0,3) **
		10		6,1 (+/- 0,5) *		0,4 (+/- 0,1) *
		15		5,8 (+/- 0,5) *		0,7 (+/- 0,3) *
I1-0	Plasma / Tuyère : 10 mm	10	23,4 (+/- 1)	17,5 (+/- 1) *	1,8 (+/- 0,3)	0,2 (+/- 0,1) *
I1-0		10		20,1 (+/- 1) *		0,5 (+/- 0,1) *
SiP3-0	Four	30	5,2 (+/- 0,5)	5,6 (+/- 0,5) *	3,1 (+/- 0,3)	0,3 (+/- 0,1) *
						2,4 (+/- 0,3) **
Traitement Plasma : Ar-H ₂ (40-5 NI/min), 600 A – Ø8/10 – Température du creuset ~ 1400°C						
Four : Montée 20°C/min jusqu'à 1450°C pendant 30 minutes (sous argon)						
*zones fondues / **zones non fondues						

Tableau 32 : Résultats de l'étude du deuxième étage du procédé

La fusion de la pastille de silicium est conditionnée par la durée du traitement. Un temps de traitement supérieur à 10 minutes est nécessaire pour que la pastille soit entièrement fondue (Figure 163). Lorsque la fusion est incomplète (Figure 162), la pastille présente trois couches à l'issue du traitement plasma : (1) une zone supérieure fondue, (2) une zone inférieure non fondue et (3) une couche intermédiaire mélange de zone fondue et non fondue.

Pour des temps de traitement inférieurs à 15 minutes, la pastille de sciure compactée (SiP3-0) ne semble pas subir de désoxydation. Par contre, la teneur en oxygène de la poudre I1-0 a légèrement diminué : 23,4%pds avant fusion contre, au mieux, 17,3%pds après fusion. En comparaison avec l'étude de J.Degoulange [37] où l'agitation du bain est assurée par des champs électromagnétiques, dans les conditions de l'étude, l'agitation du bain par l'écoulement plasma ne semble pas suffisamment efficace ou le traitement suffisamment long pour extraire l'oxygène à la surface du liquide, de manière significative.



Figure 161 : Sciure de silicium compactée avant traitement (SiP3-0)



Figure 162 : Pépité de silicium après traitement plasma pendant 5 minutes (7,8 g)

La teneur en carbone diminue significativement dans les zones fondues, pour l'ensemble des essais alors qu'elle diminue faiblement dans les zones non fondues. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'origine de cette décarburation : (1) l'oxydation du carbone avec l'oxygène dissous dans le silicium liquide ou avec l'air résiduel ou (2) la solubilité du carbone limitée dans le silicium liquide qui induit une ségrégation du carbone lors de la fusion du silicium (voir paragraphe I.4.3).

Le chauffage par plasma accélère fortement la fusion de la sciure compactée par comparaison au chauffage dans le four en atmosphère d'argon. La fusion est complète avec la torche à plasma (Figure 163) en 15 minutes alors qu'après un chauffage de 30 minutes à 1450°C dans le four, la sciure n'est pas complètement fondue (Figure 164). Ceci peut s'expliquer par l'utilisation de l'hydrogène dans le gaz plasmagène qui améliore les transferts thermiques à la pastille.

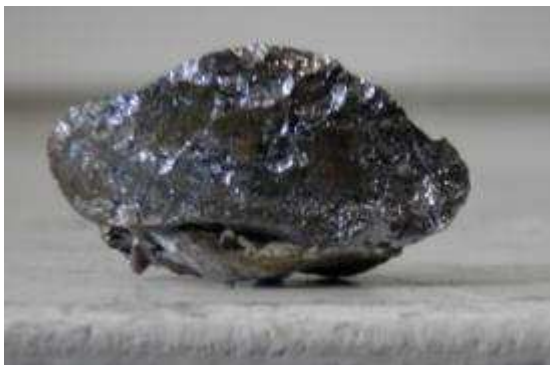


Figure 163 : Pépité de silicium après traitement de 10 minutes (5,9 g) en plasma



Figure 164 : Pépité de silicium après chauffage de 30 minutes à 1450°C dans un four (10,5 g)

IV.2.3. Etude du couplage des deux étapes du procédé de purification

La volatilisation de la couche d'oxyde entourant les particules de silicium lors de leur séjour dans le jet de plasma a été mise en évidence, à partir de la poudre commerciale dont les tailles de particules sont supérieures à 50 μm . Toutefois, le traitement par le jet de plasma des sciures composées de particules fines ($<10 \mu\text{m}$) favorise l'oxydation de celles-ci, lorsqu'elles sont collectées sous forme pulvérulente. En effet, même si le traitement plasma est efficace, l'état divisé de la matière entraîne une oxydation superficielle immédiate après son exposition à l'air ambiant. Cet effet est d'autant plus critique que le traitement plasma vaporise en partie les particules fines ($<10 \mu\text{m}$) et entraîne donc une augmentation de la surface spécifique. Pour éviter ce phénomène, la diminution de la surface exposée de la matière exposée à l'air est donc indispensable, c'est-à-dire, passer de l'état divisé (poudre) et à un état massif (lingot).

Il paraît donc indispensable de coupler les deux étapes du procédé pour produire un lingot de silicium purifié par solidification du silicium liquide contenue dans le creuset et obtenu par accumulation des gouttes de silicium traitées en vol.

Il est à noter dans cette partie de l'étude, que les conditions plasmas (courant d'arc, débit et composition du gaz) n'ont pas fait l'objet d'une étude paramétrique, contrairement à la première étape du procédé. En effet, pour les configurations expérimentales choisies et avec la torche à plasma utilisée, l'obtention d'une phase de silicium liquide dans le creuset est rendue difficile pour des puissances électriques inférieures à 30 kW, ce qui exclut le fonctionnement à l'argon ou avec des courants d'arc inférieures à 500 A (voir les abaques dans le paragraphe II.3.2). En approchant le creuset de la torche à plasma, il serait possible de travailler avec des puissances électriques inférieures pour la torche à plasma mais les simulations numériques (paragraphe III.3.3) ont montré qu'à partir d'une certaine distance, les vitesses d'écoulement du gaz deviennent importantes au niveau du creuset et peuvent forcer l'éjection de silicium liquide contenu dans le creuset.

a. Importance de la deuxième étape du procédé

Le couplage des deux étapes du procédé a permis la production de lingots de silicium dont la masse peut atteindre plusieurs dizaines de grammes (Figure 166), à partir de déchets de silicium qui se présentent sous forme de poudre (Figure 165) : TE1-0 et I1-0.



Figure 165 : Poudre de silicium avant traitement plasma (FE1-0)



Figure 166 : Lingot de silicium après traitement plasma

L'influence du couplage des deux étapes est mise en évidence dans le Tableau 33 pour des conditions plasmas identiques, pour la poudre commerciale pré-oxydée TE1-0 et pour la sciure issue de la découpe diamant I1-0. Les conditions opératoires de la torche à plasma sont les suivantes : plasma Ar-H₂, 45 NI/min, H₂ : 11%vol, diamètre de tuyère de 8mm et courant d'arc de 600 A. Une injection interne de la poudre a été utilisée pour ces essais.

Poudre	Traitement	Prolongateur	Teneur en oxygène de la poudre	
			Avant (%pds)	Après (%pds)
TE1-0	Etape 1	Non	1,85 (+/- 0,3)	0,65 (+/- 0,1)
	Etape 1	Oui		0,35 (+/- 0,1)
	Etapes 1 et 2	Oui		0,32 (+/- 0,1)
I1-0	Etape 1	Oui	23,4 (+/- 1)	34,8 (+/- 2)
	Etape 2	Oui		17,5 (+/- 1)
	Etapes 1 et 2	Oui		5,4 (+/- 0,5)

Tableau 33 : Influence des étapes du procédé sur la désoxydation de la poudre de silicium

Pour la sciure I1-0 constituée de particules de diamètre inférieur à 10 µm, le couplage des deux étapes améliore nettement la désoxydation alors que pour la poudre TE1-0 dont les particules ont un diamètre moyen de 75 µm, le taux de désoxydation des particules collectées en vol était approximativement le même que celui du lingot. Cela confirme que la granulométrie

de la poudre traitée est un paramètre clé pour la désoxydation en vol dans le jet de plasma. La vaporisation des particules des sciures ne permet pas de purifier complètement le silicium et il est nécessaire de la collecter sous forme de lingot obtenu par refroidissement du bain de silicium formé par les particules traitées dans le jet de plasma.

b. Influence de la nature de la matière entrante

Différentes poudres de silicium ont été testées (sciure issue de la découpe slurry (RH3-0), sciure issue de la découpe diamant (I1-0), poudre commerciale pré-oxydée (TE1-0) et déchet issu du concassage de lingots de silicium (FE1-0)) avec les mêmes conditions opératoires de la torche : débit d'Argon : 40 NI/min, débit d'Hydrogène : 5 NI/min, courant d'arc : 600 A, diamètre de tuyère : 10 mm. Le prolongateur et une injection interne de la poudre ont été utilisés pour l'ensemble de ces essais.

Les analyses de la composition chimique des poudres, avant et après traitement, sont résumées dans le Tableau 34.

Déchet/Poudre	Oxygène (%pds)		Carbone (%pds)		Nickel (ppm)		Fer (ppm)	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
Sciure « Slurry »	17,3	8,7	9,4	2,3	75	250	78000	65000
Sciure « Diamant »	23,4	5,4	1,8	0,3	3000	6000	250	800
« Concassage »	1,6	0,1	<0,1	0,2	20	<10	7500	500
« Commercial »	1,5	0,3	<0,1	0,2	-	-	-	-
Déchet/Poudre	Calcium (ppm)		Cuivre (ppm)		Bore (ppm)		Phosphore (ppm)	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
Sciure « Slurry »	4000	-	3000	-	6	12	8	11
Sciure « Diamant »	250	900	200	1400	3	33	12	8
« Concassage »	4200	450	50	40	26	16	16	5
« Commercial »	-	-	-	-	-	-	-	-
	Diminution des impuretés après plasma				Augmentation des impuretés après plasma			

Tableau 34 : Analyses chimiques avant et après traitement de différents déchets de silicium

Les analyses chimiques confirment que les poudres subissent une désoxydation, au moins partielle, lorsque les deux étapes du procédé sont couplées. La teneur en oxygène est en moyenne divisée par deux pour le déchet « slurry » et par quatre pour le déchet « diamant ». Il faut cependant noter une grande dispersion des résultats de l'analyse de la teneur en oxygène des poudres traitées. Par exemple, pour la sciure issue de la découpe diamant (I1-

0), trois essais comparables ont donné des teneurs en oxygène assez différentes : 0,9%pds, 4,5%pds et 10,8%pds.

Les sciures de silicium (I1-0, RH3-0) subissent également une décarburation partielle. La teneur en carbone est en moyenne divisée par quatre pour la sciure « slurry » et par six pour la sciure « diamant ». En revanche, une légère contamination en carbone est constatée, pour la poudre de concassage et la poudre commerciale, à cause du prolongateur et/ou du creuset en graphite.

Par contre, le traitement plasma ne paraît pas diminuer la teneur en impuretés métalliques, lorsque les sciures de silicium sont traitées. Des augmentations de ces teneurs sont même observées, en particulier pour le cuivre (érosion de la tuyère anodique), le fer (érosion du filtre du distributeur de poudre par le racleur) ou encore pour le nickel. Cependant, les teneurs en impuretés métalliques et en éléments dopants de la poudre de concassage diminuent après traitement plasma. Les impuretés sont vaporisées en surface des particules lors de leur traitement en vol, comme cela a été également montré avec un traitement plasma assisté par une torche inductive [240]. Par exemple, les teneurs en fer et en calcium ont été divisées respectivement par 15 et par 9 alors que les teneurs en bore et en phosphore ont été divisées respectivement par 1,6 et par 3.

Les performances du procédé (rendement matière et consommation énergétique) sont indiquées sur le Tableau 35. Les rendements matière sont relativement faibles pour les sciures (<25% pour la récupération du silicium) alors qu'ils sont plutôt élevés (>60%) pour les poudres dont les tailles de particules sont supérieures à 20 μm (FE1-0 et TE1-0). La vaporisation importante des fines particules d'oxydes et de silicium (<10 μm) de la sciure limite les rendements de matière pour les poudres I1-0 et RH3-0.

Matière	Puissance (kW)	Débit matière (g/min)	Rendement matière		Consommation (kWh/kg)
			R _m	R _{Si}	
FE1-0	30-32	15-30	70-90	72-95	30-60
I1-0		6-8	8-15	10-20	400-800
RH3-0		4-6	12-18	16-24	800
TE1-0		5-8	60	62	100

Tableau 35 : Comparaison des performances du procédé pour les différentes poudres testées en plasma

La consommation énergétique par kilogramme de silicium récupéré sont très élevées pour les sciures (>400 kWh/kg) en comparaison de celle utilisée pour la poudre de concassage

ou la poudre commerciale (<100 kWh/kg). Les faibles rendements matière dus à la vaporisation ainsi que les faibles débits de matière injectée (<10 g/min) sont les principales raisons de ces consommations d'énergie élevées.

c. Influence de la configuration du procédé

L'influence du prolongateur, de la distance du creuset par rapport à la sortie de torche et du diamètre de la tuyère a été étudiée pour comprendre et optimiser le fonctionnement du procédé plasma et les mécanismes de purification. Pour une même poudre de départ (FE1-0), les résultats des analyses chimiques ainsi que les performances du procédé (rendement matière et consommation énergétique) sont résumés dans le Tableau 36 pour différentes conditions opératoires.

Les conditions opératoires de la torche à plasma sont identiques pour l'ensemble des essais : débit Ar de 40 NI/min, débit H₂ de 5 NI/min, courant d'arc : 600 A. Une injection de poudre interne a été utilisée pour l'ensemble de ces essais.

Poudre	Distance (mm)	Prolongateur ?	Tuyère (mm)	Rendement Matière - R _m (%)	Consommation énergétique (kWh/kg)	Teneur en oxygène de la poudre (%pds)	
						Avant	Après
FE	70	Non	8	<5	-	1,5	-
	110	Non	8	59	30		0,3
	150	Non	8	Pas de fusion dans le creuset			-
	150	Oui	8	69	35		0,4
	150	Oui	10	83	45		0,1

Tableau 36 : Influence des conditions opératoires sur le traitement plasma de la poudre FE1-0

Le rendement matière du procédé augmente lorsque la distance torche-creuset augmente, un prolongateur et un creuset fermé en graphite sont utilisés ainsi qu'une tuyère de grand diamètre. L'éloignement du creuset limite les pertes de matières dues aux éjections de silicium liquide hors du creuset, notamment parce que les vitesses de l'écoulement au niveau du creuset sont diminuées (paragraphe III.3.3).

Par exemple, lorsque le creuset est à 70 mm de la sortie de torche, en l'absence du prolongateur, la matière traitée était éjectée hors du creuset par l'écoulement gazeux au fur et à mesure du traitement alors qu'à 110 mm, une partie de la matière traitée a été récupérée.

Toutefois, pour une distance torche-creuset de 150 mm, il n'a pas été possible d'obtenir un bain en fusion.

d. Quels mécanismes de purification de désoxydation : volatilisation ou carboréduction ?

Les calculs de composition à l'équilibre thermodynamique, présentés dans le paragraphe II.2, ont montré deux voies potentielles de désoxydation. La première correspond à la volatilisation de la silice sous forme de monoxyde de silicium gazeux et la seconde à la carboréduction de la silice avec émission de monoxyde de carbone. D'après les résultats de l'étude thermodynamique, la carboréduction serait minoritaire, pour un déchet issu de la découpe diamant à cause d'un rapport carbone/silice faible, alors qu'elle serait la voie principale de désoxydation pour la sciure issue de la découpe slurry en raison d'une forte teneur initiale en carbone.

Les résultats expérimentaux ont montré de faibles rendements matières (<20 %) pour les sciures issues des découpes slurry ou diamant. L'étude de la première étape du procédé couplée aux résultats numériques (paragraphe III.3.1) a mis en évidence la forte vaporisation des particules fines (<10 μm), ce qui représente la perte de matière la plus importante du procédé. Les rendements de récupération du silicium cristallin sont légèrement plus importants avec la sciure « slurry », alors que les distributions granulométriques sont relativement proches : 16-24% contre 10-20% pour la sciure « diamant ». Ceci pourrait être due à une limitation de la volatilisation de la silice par oxydation du silicium ($\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2 \text{SiO(g)}$) qui engendre une perte de silicium cristallin, du fait de la carboréduction ($\text{SiO}_2 + 2 \text{SiC} \rightarrow 3 \text{Si} + 2 \text{CO(g)}$) qui est plus importante pour la sciure « slurry », comme montré par les calculs thermodynamiques (paragraphe II.2.5).

Pour favoriser la carboréduction pour la sciure « diamant », du méthane (CH_4) a été mélangé au gaz plasmagène. Il a été injecté en aval de la cathode, en sortie de tuyère, pour éviter l'usure précoce de la cathode en tungstène, matériau très réactif avec le carbone à haute température. Les résultats et les conditions opératoires sont résumés dans le Tableau 37. Une injection interne de la poudre a été utilisée.

Il est à noter qu'il n'y a pas eu de bain liquide dans le creuset et la matière traitée a été collectée sous forme de poudre dans le creuset (Figure 167).

Poudre	Ar (Nl/min)	H ₂ (Nl/min)	CH ₄ (Nl/min)	Prolongateur ?	Distance Creuset-Torche (mm)	Rendement Matière - R _m (%)	Teneur en oxygène de la poudre (%pds)		Teneur en carbone de la poudre (%pds)	
							Avant	Après	Avant	Après
I1-0	40	5	0	Oui	150	10	23,4	4,6	1,8	0,3
			5			31		0,3		36

Tableau 37 : Comparaison des résultats du traitement de la poudre I1-0 avec ou sans injection de méthane

L'injection de méthane a favorisé la désoxydation de la sciure mais a également entraîné une forte augmentation de la teneur en carbone qui est passée de 1,8% à 36%pds. L'analyse aux rayons X a montré la présence de silicium cristallin et de carbure de silicium, ce qui met en évidence la carburation du silicium par le méthane. D'un point de vue thermodynamique, le carbure de silicium est stable jusqu'à 1400°C, sous une atmosphère de méthane (paragraphe II.2.4). La teneur en carbone du carbure de silicium pur est de 50% en quantité molaire et de 30% en masse, ce qui est proche de la teneur en carbone (36%pds) de la poudre après traitement. L'excédent de carbone pourrait provenir de la décomposition du méthane.

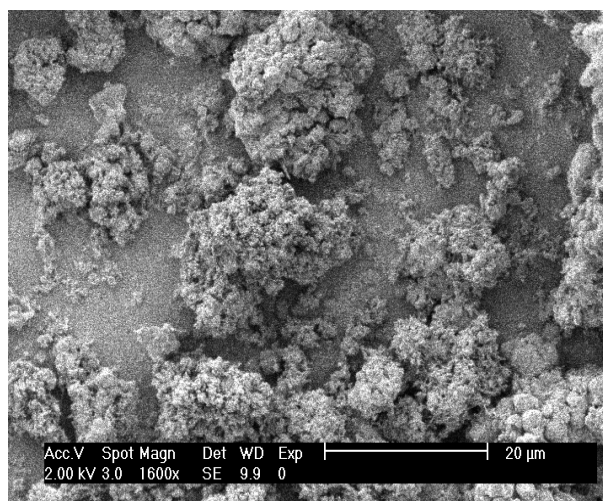


Figure 167 : Sciure I1-0 traitée par plasma avec injection de méthane

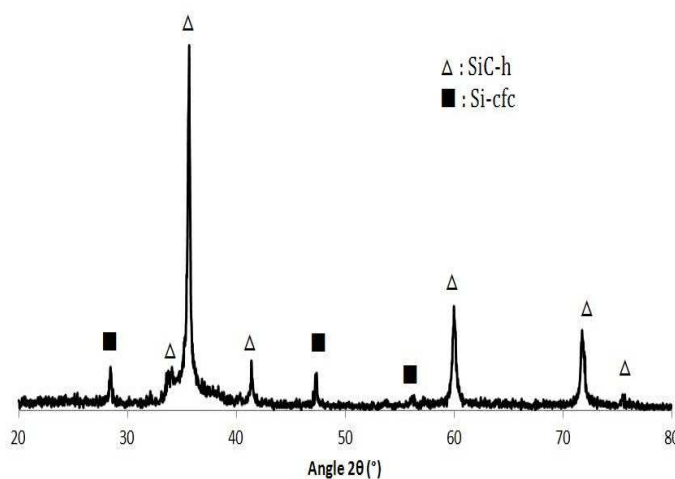


Figure 168 : Analyses aux rayons X de la sciure traitée (I1-0) avec l'injection de méthane

IV.2.4. Bilan de l'étude expérimentale

La purification de sciures de silicium partiellement oxydées, issues de la découpe « slurry » et de la découpe « diamant » ainsi que de la poudre de concassage par un procédé

assisté par plasma thermique a été validée. Le procédé développé permet de produire des lingots de quelques dizaines de grammes (<100 g). La gamme des bilans matière et énergétique sont résumés dans la Figure 169.

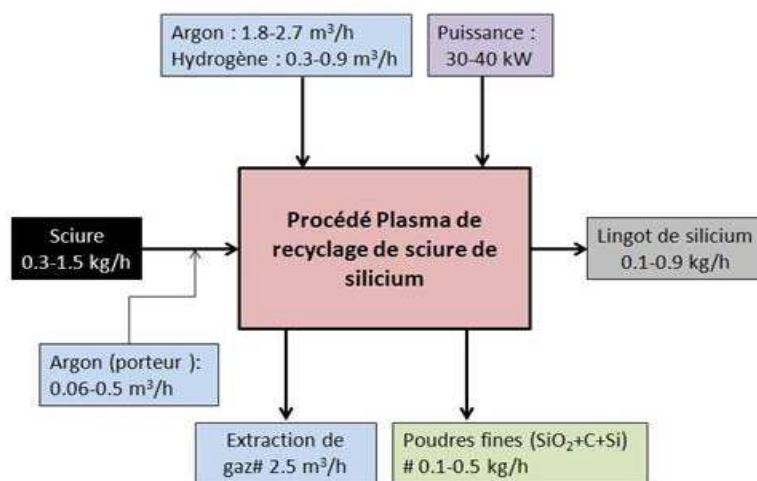


Figure 169 : Bilan des entrants et sortants (matière et énergie) du procédé

L'étude du traitement en vol des particules (1^{ère} étape du procédé) a montré que la désoxydation semble dépendre en grande part, de la vitesse du jet de plasma. En effet, un jet de plasma « lent » permet (i) d'augmenter les temps de séjour des particules et (ii) de limiter l'entraînement de l'air résiduel présent dans le gaz ambiant, dans la zone de traitement du silicium. La granulométrie de la poudre joue également un rôle. Lorsque les poudres sont constituées de particules fines comme la sciure de silicium (<10 µm), l'augmentation de la surface spécifique après le traitement plasma, liée à la vaporisation des particules, impose de collecter la matière traitée dans un bain liquide pour éviter la ré-oxydation de la matière.

Par ailleurs, les résultats de l'étude de la 1^{ère} étape couplés aux résultats des simulations numériques ont montré l'intérêt du confinement du jet de plasma et des particules par un prolongateur en graphite. En effet, ce dernier favorise la désoxydation des particules en augmentant leur temps de traitement dans les zones chaudes du jet et limite le mélange du jet de plasma avec le gaz environnant qui constitue une source potentielle d'oxygène (fuites et dégazage incomplet de la chambre de réaction). De plus, il améliore les rendements matières en limitant la dispersion angulaire des particules.

Cependant, le prolongateur en graphite pourrait constituer une source de contamination en carbone mais elle reste limitée : ainsi, pour la poudre FE1-0 dont la teneur de carbone est inférieure à 0,1%pds avant traitement. Elle atteint au plus 0,3%pds, après traitement. Après un certain temps de fonctionnement, le silicium déposé sur les parois

intérieures du prolongateur (Figure 170) forme un film ruisselant (Figure 171), qui limite la contamination en carbone.



Figure 170 : Résidus issus du film ruisselant de silicium sur les parois internes du prolongateur

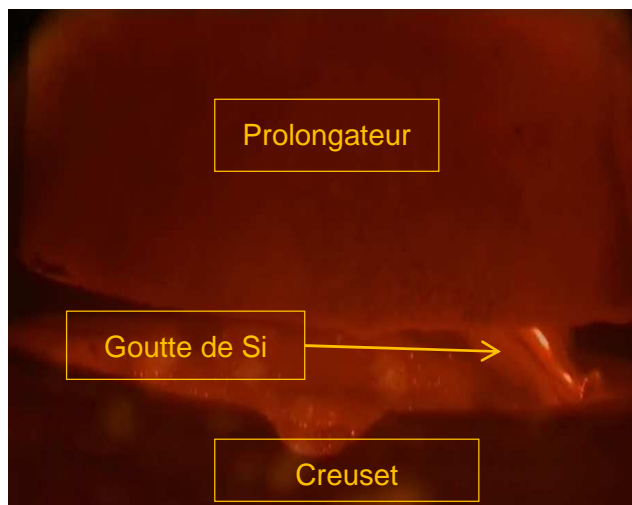


Figure 171 : Goutte de silicium tombant dans le creuset

La fusion de sciure compactée dans un creuset à l'aide d'une torche à plasma ou par chauffage dans un four a mis en évidence l'effet limité de la deuxième étape du procédé sur la désoxydation de la poudre de silicium, pour les conditions opératoires choisies dans cette étude. En revanche, la teneur en carbone diminue à cause de la combustion du carbone avec l'oxygène résiduel ou la ségrégation du carbone dans le silicium liquide.

Enfin, l'étude du procédé en couplant les deux étapes (traitement des particules en vol puis maintien en fusion dans le creuset) a permis de valider la faisabilité de la purification de déchets de silicium vis à vis des teneurs en oxygène et en carbone. La désoxydation n'est que partielle pour les sciures « slurry » et « diamant », et quasiment complète pour la poudre issue de concassage de lingots de silicium. A l'exception de cette dernière poudre, la purification en plasma n'a cependant pas eu d'effet notable sur les impuretés métalliques et sur les éléments dopants (bore et phosphore) ; les dimensions du lingot (<80 mm de diamètre et <20 mm de hauteur) et les temps de traitement (<15 minutes) ne favorisant pas la ségrégation des impuretés en périphérie du lingot.

En s'appuyant sur les calculs thermodynamiques de composition à l'équilibre et sur les résultats expérimentaux, un mécanisme de purification par plasma d'arc des poudres de silicium est proposé sur les schémas de la Figure 172 et de la Figure 173.

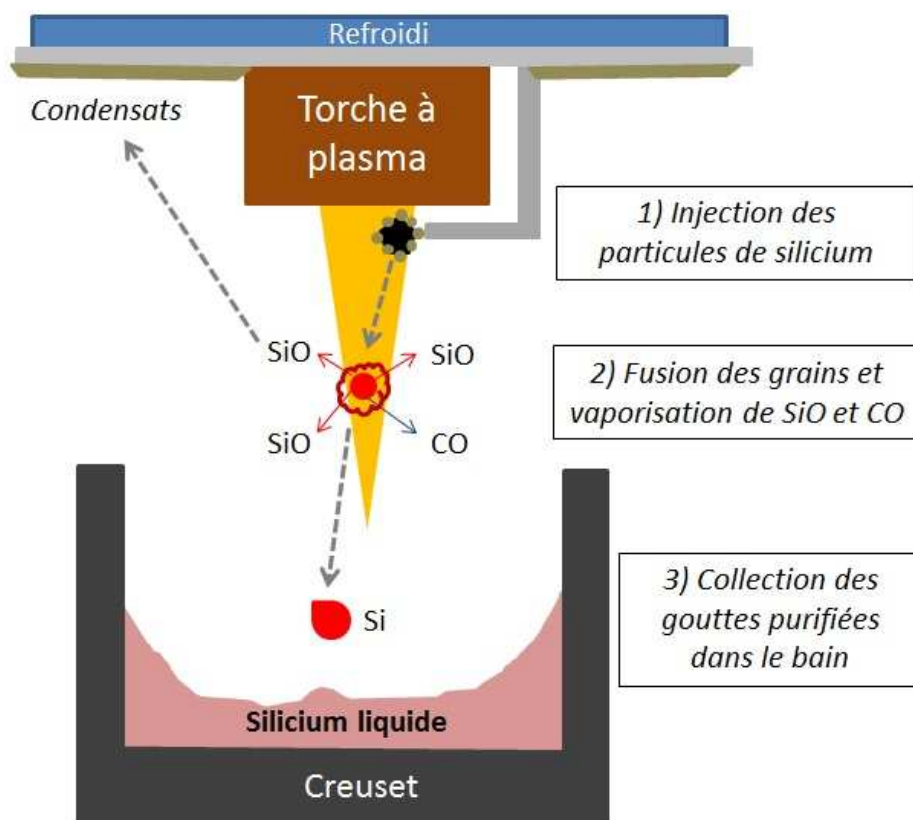


Figure 172 : Traitement de la sciure dans le procédé plasma (1)

Les sciures issues de la découpe de wafers sont composées de particules de quelques micromètres sur lesquelles s'agrègent des particules très oxydées de quelques centaines de nanomètres. Une fois injectées dans le jet de plasma, les grains de silicium micrométriques sont fondus et les particules fines sont vaporisées sous forme de SiO et CO (**1^{ère} étape du procédé**). Le carbone est présent essentiellement à la surface des particules ; il s'oxyde sous forme de monoxyde de carbone par réaction soit avec le SiO gazeux (carboréduction) soit avec l'oxygène résiduel de la chambre de réaction. Les vapeurs ainsi formées se condensent dans les zones refroidies de la chambre pour former des « clusters » de particules nanométriques de silice et de carbone (voir Figure 158 dans le paragraphe IV.2.1ii).

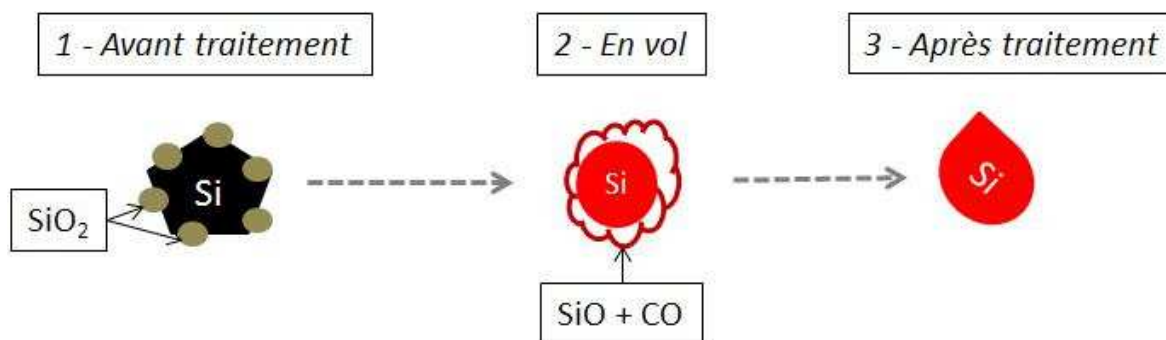


Figure 173 : Mécanismes de purification de la sciure lors du procédé plasma (2)

Les gouttes de silicium ainsi purifiées sont ensuite collectées et accumulées dans un bain de silicium fondu contenu dans un creuset « chaud » (**2^{ème} étape du procédé**) pour éviter la réoxydation de la matière. Dans cette configuration, l'agitation du bain par l'écoulement plasma n'a pas d'influence significative sur la désoxydation du silicium. Au final, un lingot de silicium est obtenu après solidification du bain.

Les analyses EDS (Figure 175) ont mis en évidence une certaine homogénéité de la répartition de l'oxygène en surface du lingot exposée au plasma (Figure 174).

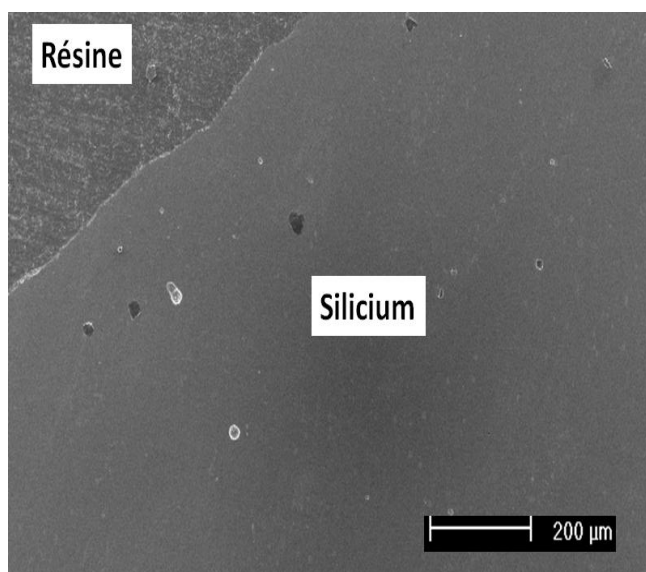


Figure 174 : Image MEB en coupe de la surface du lingot exposée au plasma (x100)

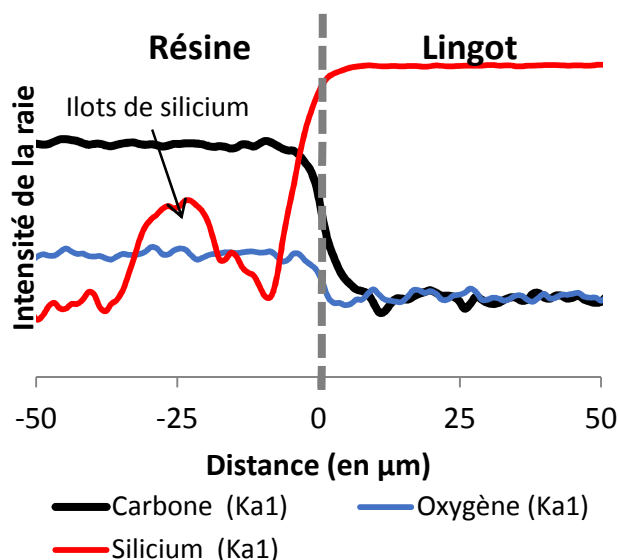


Figure 175 : Répartition des éléments à la surface du lingot exposée au plasma mesurée par EDS

Les rendements de matière du procédé sont relativement faibles pour les déchets de type sciure (rendement < 25%) dont les particules ont des diamètres inférieurs à 20 μm, en comparaison avec les poudres de concassage dont les particules sont de diamètres supérieurs à 20 μm (rendement > 50%). Ceci s'explique par la forte évaporation des plus petites particules de silicium dans le jet de plasma.

La consommation énergétique du procédé est d'environ 25 kWh/kg pour la poudre de concassage. Cette valeur est acceptable à l'échelle du laboratoire par comparaison avec la carboréduction de la matière première (quartz) en four à arc et la purification chimique qui consomment respectivement environ 12 et 120 kWh par kilogramme de silicium produit, à l'échelle industrielle. Néanmoins, la consommation énergétique du procédé pour les traitements des sciures dépasse plusieurs centaines de kWh/kg de silicium à cause de la difficulté d'injecter un débit de matière plus élevé (> 0,5 kg/h) avec ce type de poudre et du faible rendement matière.

Conclusion

Les travaux sur la purification de déchets de silicium se présentant sous forme pulvérulente à l'aide d'un procédé assisté par plasma thermique ont consisté à :

- (1) *Caractériser les déchets de silicium pulvérulent* comme la sciure de silicium issue de la découpe slurry et de la découpe diamant de wafers ou la poudre de concassage issue de l'industrie métallurgique du silicium.
- (2) *Etudier l'influence des conditions opératoires de la torche à plasma et du confinement du jet* sur l'écoulement plasma et la vaporisation des particules. Cette dernière est favorisée par un jet de plasma à fort enthalpie (courant d'arc élevé, ajout d'hydrogène au mélange de gaz plasmagène) et lent (diamètre de tuyère de la torche large) dont le mélange avec le gaz ambiant est retardé (atmosphère contrôlée, confinement du jet).
- (3) *Dimensionner le procédé expérimental à l'aide de simulations numériques* pour minimiser les vitesses de l'écoulement au niveau du creuset, et maintenir le creuset à une température voisine de celle de fusion du silicium (1410°C). Ces deux conditions ont obligé à adopter des compromis pour les conditions de fonctionnement de la torche et la distance torche-creuset qui agissent de façon contraire sur la vitesse de l'écoulement au niveau du creuset et sa température.
- (4) *Développer un moyen expérimental de laboratoire* produisant des lingots de silicium, à l'aide d'un procédé à deux étapes assisté par une torche à plasma de puissance inférieure à 40 kW. La première étape consiste à injecter les particules dans le jet de plasma où elles sont traitées en vol. La deuxième étape est la collecte de ces particules dans un bain liquide contenu dans un creuset non refroidi. Après refroidissement du bain, le produit se présente sous forme d'un lingot de silicium de quelques dizaines de grammes (< 100 g).
- (5) *Valider la purification (désoxydation et décarburation)* de particules de silicium de taille micrométrique dont le taux de désoxydation peut atteindre 50 à 95% selon le matériau de départ et le taux de décarburation peut être supérieur à 75% pour les sciures issues des découpes de wafers. *L'élimination des impuretés métalliques et des éléments dopants, comme le bore ou le phosphore, n'a pas été démontrée dans cette étude.*
- (6) *Mettre en évidence l'importance de la vitesse du plasma* sur le traitement des particules (elle conditionne le temps de séjour des particules et la teneur de l'écoulement en air résiduel) et le *rôle du prolongateur* qui confine le jet de plasma et les particules. La teneur en air résiduel dans la chambre de réaction est également un paramètre important qui limite la désoxydation.

(7) Suggérer des mécanismes de purification des déchets de silicium traités dans cette étude (paragraphe IV.2.4), en se basant sur les calculs de composition à l'équilibre et sur les résultats des analyses physico-chimiques de la matière traitée par plasma.

Cependant plusieurs questions sur le procédé et ses performances se posent pour une éventuelle mise en service d'un pilote industriel :

➤ **Quelle pureté de la poudre traitée peut être espérée par ce procédé ?**

Au mieux, la pureté en silicium cristallin atteinte est de l'ordre de 99,9% pour la poudre de concassage (pureté initiale : 98,5%) et de l'ordre de 95% pour la sciure issue de la découpe diamant (pureté initiale : 70%). Ces taux de puretés sont insuffisants pour un usage du silicium dans la filière solaire. Ceci est principalement dû à l'inefficacité du procédé sur les impuretés métalliques et la désoxydation et la décarburation incomplètes dans le cas de la sciure.

Un prétraitement de la sciure par un lavage acide (par exemple, à l'acide nitrique) combiné au procédé plasma pourrait être une voie potentielle pour recycler la sciure de silicium.

L'érosion des électrodes, et en particulier celle de l'anode, est une source de contamination non négligeable en impuretés métalliques (cuivre, éventuellement tungstène). Une solidification directionnelle à la suite du procédé plasma permettrait de produire du silicium de haute pureté (>99,99% pds). Une combinaison de ces procédés est proposée sur la Figure 176.

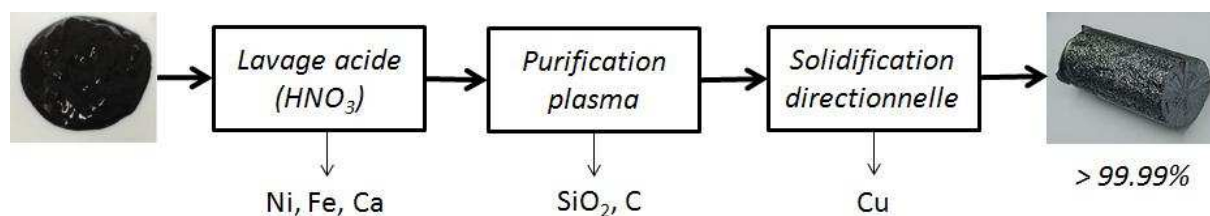


Figure 176 : Combinaison de procédés pour produire du silicium de haute pureté

Pour parvenir à une meilleure élimination du carbone et des oxydes, il est nécessaire d'optimiser le procédé et de mieux comprendre les phénomènes influant sur la décarburation et la désoxydation de la poudre. Un dégazage plus efficace ou l'amélioration de l'étanchéité de la chambre de réaction permettraient de limiter la teneur en air résiduel dans la zone de traitement du silicium. La nature du creuset et la qualité du graphite utilisé pour le prolongateur pourraient aider à réduire les teneurs en impuretés, notamment la teneur en carbone, dans le silicium produit. Par ailleurs, le changement d'échelle du procédé et des temps de traitement en creuset plus longs pourraient mettre en évidence une ségrégation des impuretés

métalliques dans le silicium liquide, constatée dans les procédés de purification du silicium métallurgique par plasma dont les durées peuvent dépasser plusieurs heures de traitement.

➤ **Comment améliorer le rendement matière du procédé ?**

La diminution de l'enthalpie du plasma et/ou de sa conductivité thermique semble nécessaire pour réduire l'évaporation du silicium cristallin et donc améliorer les rendements matière du procédé.

Les résultats numériques et expérimentaux ont montré que les particules de la sciure ($<10\text{ }\mu\text{m}$) subissent une évaporation importante alors que les poudres avec des tailles de particules micrométrique (de l'ordre de $50\text{ }\mu\text{m}$) ne subissent qu'une évaporation limitée. Par exemple, les résultats numériques ont montré que la vaporisation est quasiment complète pour une particule de $5\text{ }\mu\text{m}$ alors qu'elle n'est que partielle pour une particule de $50\text{ }\mu\text{m}$, dans un jet de plasma d'argon-hydrogène à 600 A (paragraphe III.3.1). Ces résultats issus de simulations numériques ont été confirmés par les résultats expérimentaux : l'augmentation de la surface spécifique de la sciure après traitement en plasma ($<10\text{ }\mu\text{m}$) suggère une forte vaporisation des particules.

Avec la configuration actuelle du banc expérimental, la puissance thermique minimale du jet de plasma doit être de l'ordre de 18 kW pour maintenir le silicium liquide dans le creuset, ce qui rend impossible l'utilisation de plasma faiblement enthalpique. Le chauffage du creuset par un système annexe (inductif, résistif, arc transféré) permettrait de pallier ce problème. Il permettrait d'utiliser un jet de plasma avec une plus faible enthalpie ce qui conduirait à diminuer la vaporisation de silicium tout en maintenant un bain de silicium liquide dans le creuset. Ainsi, le traitement en vol des particules pourrait être optimisé en adaptant les conditions opératoires de la torche : plasma d'argon et/ou plus faible courant d'arc. Par exemple, le modèle numérique a montré qu'il était possible de fondre complètement des particules de silicium de $5\text{ }\mu\text{m}$ tout en limitant leur vaporisation ($<50\%$), avec un plasma d'argon à 300 A (2,3 MJ/kg).

➤ **Comment optimiser la consommation énergétique du procédé ?**

Plusieurs solutions sont prometteuses : adaptation des conditions opératoires de la torche au traitement des particules et chauffage indépendant du creuset, procédé en coulée continu, meilleure isolation de la chambre pour limiter les pertes thermiques dans le refroidissement de la chambre qui peut absorber jusqu'à 25% (de l'ordre de 7 kW) de la puissance fournie à la torche ($\sim 30\text{ kW}$) ou encore étude de l'effet de charge du jet de plasma pour optimiser le nombre de points d'injection.

➤ **Comment mieux contrôler le traitement des particules en vol et confirmer les mécanismes réactionnels ?**

L'étude spectroscopique du jet de plasmaensemencé de particules de silicium permettrait de confirmer les hypothèses sur les mécanismes réactionnels (volatilisation et carboréduction de la silice), en se basant notamment sur les raies du silicium ($\lambda(\text{Si}) \sim 300 \text{ nm}$), du monoxyde de silicium (bandes entre 200 et 300 nm [311]) ou encore du monoxyde de carbone.

Une étude plus complète de l'influence de l'injection de méthane ou de la teneur en oxygène résiduel dans la chambre contribuerait également à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels.

➤ **Est-ce que la technologie d'un plasma à arc non transféré est la mieux adaptée pour ce procédé ?**

Ces travaux ont montré qu'il est nécessaire d'utiliser des jets de plasma faiblement enthalpiques et à basse vitesse à la fois pour augmenter les temps de séjour des particules dans le jet de plasma (évaporation de la poudre dans le jet de plasma) et pour réduire les vitesses de l'écoulement au niveau du creuset (éjection de silicium du creuset).

En dehors des simulations de rentrée atmosphérique pour la recherche spatiale où la puissance de la torche peut dépasser le mégawatt [312], les torches inductives de haute puissance (>300 kW) ne sont pas encore industrialisées. Toutefois, ce type de torche produit des écoulements plasma avec des vitesses plus faibles (< 100 m/s) que celles des jets de plasma produits par une torche à plasma à arc soufflé (entre 500 à 2000 m/s en sortie de tuyère pour les torches à cathode chaude). Elle semble à priori mieux adaptée pour la purification de déchets pulvérulents comme la sciure de silicium. De plus, elle autorise l'injection axiale de la matière à traiter et aiderait à résoudre le problème de la pénétration de particules fines dans un jet de plasma visqueux.

Une torche à arc soufflé à *cathode froide* permettrait d'obtenir des vitesses de gaz intermédiaires (de 200 à 500 m/s) en comparaison avec les deux technologies précédemment mentionnées. Cette technologie est intéressante en raison des puissances élevées qu'elle peut atteindre (> MW) avec des bons rendements thermiques (~80%) et des durées de vie d'électrodes acceptables (400 à 1000 h). Toutefois, la forte consommation de gaz (~200-300 Nm³/h/MW [168]) en cas d'utilisation d'un gaz neutre comme l'argon, peut constituer un frein à l'implémentation de cette technologie pour la purification de déchets de silicium. Notons que le modèle numérique (présenté en Annexe 7) a montré qu'il était nécessaire de travailler avec

une enthalpie équivalente pour une torche à cathode chaude et une torche à cathode froide pour avoir les mêmes conditions de traitement des particules (voir Annexe 7).

➤ **Existe-t-il d'autres perspectives de revalorisation de ces déchets par plasma thermique ?**

La synthèse de poudres fines de silice (Figure 158) par trempe sous atmosphère oxydante, de carbure de silicium sous atmosphère de méthane (Figure 167) ou encore de nanotubes de silicium [313] semble envisageable à partir de la vaporisation de la sciure dans un jet de plasma en milieu oxydant ou inerte. La sphéroïdisation de particules de silicium (Figure 159, page 152), est également une voie intéressante de revalorisation de ce déchet.

➤ **Quelle contribution supplémentaire pourrait être apportée par la simulation numérique du procédé ?**

Une étude plus approfondie des paramètres géométriques du procédé, en particulier ceux concernant la géométrie du creuset, permettrait d'optimiser la configuration expérimentale. Le modèle peut également contribuer au dimensionnement d'un chauffage annexe du creuset.

La prise en compte de la cinétique du traitement chimique des particules de silicium serait une voie importante pour améliorer la fiabilité des prédictions. .

Enfin, pour confirmer la validité du modèle pour des particules fines ($< 10 \mu\text{m}$) comme celles de la sciure de silicium, la technique « Particle Image Velocimetry » (PIV), basée sur le principe de la diffusion de Mie par les particules permettrait de mesurer la vitesse et de suivre les trajectoires de particules de l'ordre du micromètre éclairées par des impulsions laser (6 à 10 ns) [314] [315] et ainsi aiderait à améliorer la compréhension et le contrôle du procédé.

Références bibliographiques

- [1] « Un siècle de transition ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/axes-de-recherche/un-siecle-de-transition__1. [Consulté le: 17-juill-2013].
- [2] S. Sorrell, J. Speirs, R. Bentley, R. Miller, et E. Thompson, « Shaping the global oil peak: A review of the evidence on field sizes, reserve growth, decline rates and depletion rates », *Energy*, vol. 37, n° 1, p. 709-724, janv. 2012.
- [3] Commissariat général au développement durable, « Repères - Chiffres clés de l'énergie - Edition 2012 », Sous-direction des statistiques de l'énergie, déc. 2012.
- [4] V. Masson-Delmotte, « Climat et énergie », présenté à « Les Rendez-vous Science et Energie: la ressource solaire », Ecole de physique Les Houches, France, 02-avr-2012.
- [5] S. Balibar, David S., et Salomon I., « Comment je vois le monde : quelles sources d'énergie pour demain ? », *Images Phys.*, 2004.
- [6] « BP Statistical Review of World Energy June 2012 », BP, juin 2012.
- [7] Parlement Européen, 2009/28/CE : *promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables*, vol. JO L 140 du 5.6.2009. 2009, p. JO L 140 du 5.6.2009.
- [8] Percebois J. et Mandil C., « Rapport Énergies 2050 : les différents scénarios de politique énergétique pour la France », Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie.
- [9] « Technology Roadmap: Solar photovoltaic energy », IEA (International Energy Agency), 2010.
- [10] Cour des Comptes/Commission de régulation de l'énergie, « La politique de développement des énergies renouvelables », France, juill. 2013.
- [11] P. Garrel et Mercadier M-E., « Transition énergétique : vers la parité du réseau du solaire photovoltaïque », ACOFI, févr. 2013.
- [12] L. Castner et T. Markvart, *Practical Handbook of Photovoltaics Fundaments and Applications*, Elsevier., vol. Part II C. Elsevier, 2003.
- [13] S. Lacey, « Top Chinese Manufacturers Will Produce Solar Panels for 42 Cents per Watt in 2015 : Greentech Media », 04-févr-2013. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.greentechmedia.com/articles/read/top-chinese-manufacturers-will-produce-solar-panels-for-42-cents-a-wat>. [Consulté le: 18-juill-2014].
- [14] Keith G. Barraclough, « "Waste Not Want Not" - A case for recycling silicon waste powder kerf », nov-2006. [En ligne]. Disponible sur: http://www.kgbconsultingltd.com/downloads/Waste_Not_Want_Not.pdf. [Consulté le: 19-avr-2013].
- [15] D. Sarti et R. Einhaus, « Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 72, n° 1, p. 27-40, avr. 2002.
- [16] A. Dong, L. Zhang, et L. N. W. Damaoh, « Beneficial and technological analysis for the recycling of solar grade silicon wastes », *JOM*, vol. 63, n° 1, p. 23-27, janv. 2011.

- [17] G. Hahn, S. Seren, M. Kaes, A. Schonecker, J. P. Kalejs, C. Dube, A. Grenko, et C. Belouet, « Review on Ribbon Silicon Techniques for Cost Reduction in PV », in *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2006, vol. 1, p. 972-975.
- [18] « Technologie | S'Tile ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.silicontile.fr/?page_id=30. [Consulté le: 28-juill-2013].
- [19] M.-S. Kong, H.-C. Jung, H.-S. Hong, G.-S. Kim, et H.-S. Chung, « A study of hot consolidation properties for recycled silicon powder », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, n° 1, Supplement, p. S54-S58, janv. 2011.
- [20] Adam Brailove, « Novel Kerf-Free PV Wafering that Provides a Low-Cost Approach to Generate Wafers from 150 mm to 50 mm », présenté à Solar Energy Technologies Program Peer Review, mai-2010.
- [21] F. J. Henley, « Kerf-free wafering: Technology overview and challenges for thin PV manufacturing », in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, June, p. 001184-001192.
- [22] N. Drouiche, P. Cuellar, F. Kerkar, S. Medjahed, N. Boutouchent-Guerfi, et M. Ould Hamou, « Recovery of solar grade silicon from kerf loss slurry waste », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, n° C, p. 936-943, 2014.
- [23] R. C. John Weier, « NASA Earth Observatory »:, 21-janv-2003. [En ligne]. Disponible sur: <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/SORCE/>. [Consulté le: 17-juill-2013].
- [24] Abdelilah SLAOUI, « Électricité photovoltaïque - Principes | Techniques de l'Ingénieur », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. BE8578. .
- [25] « Connaissance des énergies: infos pétrole, énergie renouvelable, photovoltaïque ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.connaissancedesenergies.org/>. [Consulté le: 10-mars-2014].
- [26] Astier S., « Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule | Techniques de l'Ingénieur », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. D3936. 2008.
- [27] Fraunhofer (Germany), « Photovoltaics Report », Fraunhofer, Freiburg, déc. 2012.
- [28] Commissariat général au développement durable, « Repères - Chiffres-clés des énergies renouvelables - Édition 2013 », Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, juin 2013.
- [29] « Ministère du Développement durable ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.developpement-durable.gouv.fr/>. [Consulté le: 10-mars-2014].
- [30] « Sharp Develops Concentrator Solar Cell with World's Highest Conversion Efficiency of 43.5% | Press Releases | Sharp Global ». [En ligne]. Disponible sur: <http://sharp-world.com/corporate/news/120531.html>. [Consulté le: 25-mars-2014].
- [31] « National Renewable Energy Laboratory (NREL) Home Page ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.nrel.gov/>. [Consulté le: 10-mars-2014].
- [32] Stéphan Astier, « Conversion photovoltaïque : de la cellule aux systèmes | Techniques de l'Ingénieur », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. D3936. Techniques de l'Ingénieur, mai-2008.

- [33] S. Pizzini, « Towards solar grade silicon: Challenges and benefits for low cost photovoltaics », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, n° 9, p. 1528-1533, sept. 2010.
- [34] I. Périchaud, « Gettering of impurities in solar silicon », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 72, n° 1-4, p. 315-326, 2002.
- [35] N. Dutta Gupta et P. Chaudhuri, « Effect of oxygen contamination on the properties of the silicon hydrogen alloy materials deposited under conditions near the microcrystalline silicon formation region », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 289, n° 1-3, p. 168-174, août 2001.
- [36] T. Narushima, A. Yamashite, C. Ouchi, et Y. Iguchi, « Solubilities and Equilibrium Distribution Coefficients of Oxygen and carbon in Silicon », vol. 43, n° 8, p. 2120-2124, 2002.
- [37] J. Degoulange, « Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque (Manuscrit de thèse) », Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2008.
- [38] K. Abe, K. Terashima, T. Matsumoto, S. Maeda, H. Nakanishi, et K. Hoshikawa, « Oxygen Solubilities in Si Melts: The Influence of Carbon Addition », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 1, p. 319-322, janv. 1998.
- [39] « Polysilicon | Solar Value Chain ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.greenrhinoenergy.com/solar/industry/ind_01_silicon.php. [Consulté le: 27-juill-2013].
- [40] « Polysilicon Prices Head for Steep Fall: Good News for Solar? - Seeking Alpha ». [En ligne]. Disponible sur: <http://seekingalpha.com/article/105936-polysilicon-prices-head-for-steep-fall-good-news-for-solar>. [Consulté le: 27-juill-2013].
- [41] « PVinsights: Solar Photovoltaic (Polysilicon wafer cell and panel) Prices and Research Reports ». [En ligne]. Disponible sur: <http://pvinsights.com/>. [Consulté le: 27-juill-2013].
- [42] Cécile Miquel et Bruno Gaiddon, « Systèmes photovoltaïques: fabrication et impact environnemental », HESPUL, juill. 2009.
- [43] D. H. Filsinger et D. B. Bourrie, « Silica to Silicon: Key Carbothermic Reactions and Kinetics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 6, p. 1726–1732, 1990.
- [44] M. S. Islam, M. A. Rhamdhani, et G. A. Brooks, « Solar-grade silicon: current and alternative production routes », présenté à « Engineering a Better World », the Chemeca 2011 Conference, Sydney (Australia), 2011.
- [45] B. N. Mukashev, K. A. Abdullin, M. F. Tamendarov, T. S. Turmagambetov, B. A. Beketov, M. R. Page, et D. M. Kline, « A metallurgical route to produce upgraded silicon and monosilane », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, n° 10, p. 1785-1791, 2009.
- [46] K. Yasuda, T. Nohira, Y. H. Ogata, et Y. Ito, « Direct Electrolytic Reduction of Solid Silicon Dioxide in Molten LiCl – KCl – CaCl₂ at 773 K », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 11, p. D208-D212, janv. 2005.
- [47] G. F. Jean P. Murray, « Silicon and solar-grade silicon production by solar dissociation of Si₃N₄ », *Sol. Energy*, vol. 80, n° 10, p. 1349-1354, 2006.

- [48] C. W. Won, H. H. Nersisyan, et H. I. Won, « Solar-grade silicon powder prepared by combining combustion synthesis with hydrometallurgy », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, n° 2, p. 745-750.
- [49] A. F. B. Braga, S. P. Moreira, P. R. Zampieri, J. M. G. Bacchin, et P. R. Mei, « New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, n° 4, p. 418-424, avr. 2008.
- [50] N. Matsuo, Y. Matsui, Y. Fukunaka, et T. Homma, « Solvent extraction using microchannel system for high purification of silica », in *ECS Transactions*, 2012, vol. 50, p. 103-108.
- [51] K. Morita et T. Miki, « Thermodynamics of solar-grade-silicon refining », *Intermetallics*, vol. 11, n° 11-12, p. 1111-1117, 2003.
- [52] I. C. Santos, A. P. Gonçalves, C. S. Santos, M. Almeida, M. H. Afonso, et M. J. Cruz, « Purification of metallurgical grade silicon by acid leaching », *Hydrometallurgy*, vol. 23, n° 2-3, p. 237-246, 1990.
- [53] Z. Jian, L. Tingju, M. Xiaodong, L. Dawei, L. Ning, et L. Dehua, « Optimization of the acid leaching process by using an ultrasonic field for metallurgical grade silicon », *J. Semicond.*, vol. 30, n° 5, p. 053002, mai 2009.
- [54] W. Lee, W. Yoon, et C. Park, « Purification of metallurgical-grade silicon in fractional melting process », *J. Cryst. Growth*, vol. 312, n° 1, p. 146-148.
- [55] M. A. Martorano, J. B. F. Neto, T. S. Oliveira, et T. O. Tsubaki, « Refining of metallurgical silicon by directional solidification », *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 176, n° 3, p. 217-226, 2011.
- [56] L. Hu, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, et H. Zhang, « Impurities Removal from Metallurgical-Grade Silicon by Combined Sn-Si and Al-Si Refining Processes », *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 44, n° 4, p. 826-836, 2013.
- [57] C. H. Lu, M. Fang, H. X. Lai, L. Q. Huang, J. Chen, J. T. Li, Z. L. Sheng, J. N. Shen, et X. T. Luo, « Purification of silicon by solvent refining with Si-Sn alloy », *Advanced Materials Research*, vol. 690-693, n° Chapter 9 : Energy Materials, p. 962-966, 2013.
- [58] J. Wu, W. Ma, B. Yang, Y. Dai, et K. Morita, « Boron removal from metallurgical grade silicon by oxidizing refining », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 19, n° 2, p. 463-467, avr. 2009.
- [59] D. Morvan et J. Amouroux, « Preparation of photovoltaic silicon by purification of metallurgical grade silicon with a reactive plasma process », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 1, n° 4, p. 397-418, 1981.
- [60] S. Tsao et S. S. Lian, « Refining of Metallurgical-Grade Silicon by Thermal Plasma Arc Melting », *Mater. Sci. Forum*, vol. 475-479, p. 2595-2598, 2005.
- [61] N. Nakamura, H. Baba, Y. Sakaguchi, et Y. Kato, « Boron removal in molten silicon by a steam-added plasma melting method », *Mater. Trans. - JIM*, vol. 45, n° 3, p. 858-864.
- [62] A. K. Søliland, « Silicon for Solar Cells », Manuscrit de thèse, Norwegian University of Science and Technology, 2005.

- [63] M. Labrot, « Method and Apparatus for Purifying a Silicon Feedstock », Patent US 20120090984 A1.
- [64] J. S. Song-sheng ZHENG, « Elimination of phosphorus vaporizing from molten silicon at finite reduced pressure », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 21, n° 3, p. 697-702, 2011.
- [65] D. Jiang, S. Ren, S. Shi, W. Dong, J. Qiu, Y. Tan, et J. Li, « Phosphorus Removal from Silicon by Vacuum Refining and Directional Solidification », *Journal of Electronic Materials*, vol. 43, n° 2, p. 314-319, 2013.
- [66] N. Yuge, M. Abe, K. Hanazawa, H. Baba, N. Nakamura, Y. Kato, Y. Sakaguchi, S. Hiwasa, et F. Aratani, « Purification of metallurgical-grade silicon up to solar grade », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 9, n° 3, p. 203-209, 2001.
- [67] J. C. S. Pires, J. Otubo, A. F. B. Braga, et P. R. Mei, « The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 169, n° 1, p. 16-20, 2005.
- [68] J. Wang, X. Li, Y. He, N. Feng, X. An, F. Teng, C. Gao, C. Zhao, Z. Zhang, et E. Xie, « Purification of metallurgical grade silicon by a microwave-assisted plasma process », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 102, p. 82-85, janv. 2013.
- [69] G. Flamant, V. Kurtcuoglu, J. Murray, et A. Steinfeld, « Purification of metallurgical grade silicon by a solar process », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, n° 14, p. 2099-2106, sept. 2006.
- [70] L. Zhang, Y. Tan, J. Li, Y. Liu, et D. Wang, « Study of boron removal from molten silicon by slag refining under atmosphere », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, n° 6, p. 1645-1649, déc. 2013.
- [71] Y. V. Meteleva-Fischer, Y. Yang, R. Boom, B. Kraaijveld, et H. Kuntzel, « Slag treatment followed by acid leaching as a route to solar-grade silicon », *JOM*, vol. 64, n° 8, p. 957-967, 2012.
- [72] M. Heuer, « Metallurgical grade and metallurgically refined silicon for photovoltaics », *Semiconductors and semimetals*, vol. 89, n° 2, p. 77-134, 2013.
- [73] « Site internet de TK / Innovative technology in sling & polishing ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.tkx.co.jp/en/>. [Consulté le: 10-mars-2014].
- [74] CTM Group, « International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV) Results 2011 », mars 2012.
- [75] K. O. Davis, R. P. Brooker, H. P. Seigneur, M. Rodgers, A. C. Rudack, et W. V. Schoenfeld, « Pareto analysis of critical challenges for emerging manufacturing technologies in silicon photovoltaics », *Sol. Energy*, vol. 107, p. 681-691, sept. 2014.
- [76] A. Bidiville, K. Wasmer, R. Kraft, et C. Ballif, « Diamond wire-sawn silicon wafers—from the lab to the cell production », in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2009.
- [77] M. A. Green, « Photovoltaics: technology overview », *Energy Policy*, vol. 28, n° 14, p. 989-998, nov. 2000.

- [78] « Office of Energy Efficiency & Renewable Energy | Department of Energy ». [En ligne]. Disponible sur: <http://energy.gov/eere/office-energy-efficiency-renewable-energy>. [Consulté le: 10-mars-2014].
- [79] « Wikipédia:Accueil principal », *Wikipedia, the free encyclopedia*. 10-mars-2014.
- [80] R. L. Billiet et H. T. Nguyen, « Photovoltaic cells from silicon kerf », Patent 6780665, 24-août-2004.
- [81] « SIKELORE – Silicon kerf loss recycling - Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, HZDR ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.hzdr.de/db/Cms?pNid=3165>. [Consulté le: 08-juill-2014].
- [82] T. Y. Wang, Y. C. Lin, C. Y. Tai, R. Sivakumar, D. K. Rai, et C. W. Lan, « A novel approach for recycling of kerf loss silicon from cutting slurry waste for solar cell applications », *J. Cryst. Growth*, vol. 310, n° 15, p. 3403-3406, juill. 2008.
- [83] T. Y. Wang, Y. C. Lin, C. Y. Tai, C. C. Fei, M. Y. Tseng, et C. W. Lan, « Recovery of silicon from kerf loss slurry waste for photovoltaic applications », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 17, n° 3, p. 155–163, 2009.
- [84] H. K. Asuha, O. Maida, M. Takahashi, et H. Iwasa, « Nitric acid oxidation of Si to form ultrathin silicon dioxide layers with a low leakage current density », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 11, p. 7328-7335, déc. 2003.
- [85] Y.-C. Lin, T.-Y. Wang, C.-W. Lan, et C. Y. Tai, « Recovery of silicon powder from kerf loss slurry by centrifugation », *Powder Technol.*, vol. 200, n° 3, p. 216-223, juin 2010.
- [86] T.-H. Tsai, « Silicon sawing waste treatment by electrophoresis and gravitational settling », *J. Hazard. Mater.*, vol. 189, n° 1-2, p. 526-530, mai 2011.
- [87] Y.-F. Wu et Y.-M. Chen, « Separation of silicon and silicon carbide using an electrical field », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 68, n° 1, p. 70-74, juin 2009.
- [88] T.-H. Tsai, « Modified sedimentation system for improving separation of silicon and silicon carbide in recycling of sawing waste », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 78, n° 1, p. 16-20, mars 2011.
- [89] Y.-C. Lin et C. Y. Tai, « Recovery of silicon powder from kerfs loss slurry using phase-transfer separation method », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 74, n° 2, p. 170-177, août 2010.
- [90] « Recovering high-purity silicon from mono-/poly-silicon cutting loss slurry-- 《Materials Science and Technology》 2011年04期 ». [En ligne]. Disponible sur: http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotol-CLKG201104022.htm. [Consulté le: 08-juill-2014].
- [91] L. Zhang, J. A. Pomykala, et A. Ciftja, *EPD Congress 2012*. John Wiley & Sons, 2012.
- [92] D. Li, P. Xing, Y. Zhuang, F. Li, et G. Tu, « Recovery of high purity silicon from SoG crystalline silicon cutting slurry waste », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 24, n° 4, p. 1237-1241, avr. 2014.
- [93] H. P. Hsu, W. P. Huang, C. F. Yang, et C. W. Lan, « Silicon recovery from cutting slurry by phase transfer separation », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 133, p. 1-7, sept. 2014.

- [94] S. A. Sergiienko, B. V. Pogorelov, et V. B. Daniliuk, « Silicon and silicon carbide powders recycling technology from wire-saw cutting waste in slicing process of silicon ingots », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 133, p. 16-21, sept. 2014.
- [95] A. Yoko et Y. Oshima, « Recovery of silicon from silicon sludge using supercritical water », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 75, p. 1-5, mars 2013.
- [96] « ARAMIS - Textes - RE-Si-CLE: Recycling of Silicon Rejects from PV production cycle - TARGET ACTION L ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.aramis.admin.ch/Default.aspx?page=Texte&ProjectID=15455>. [Consulté le: 08-juill-2014].
- [97] E. Fourmond, « Contribution au photovoltaïque de première génération: du matériau silicium aux couches diélectriques (Manuscrit de thèse) », INSA de Lyon, 2011.
- [98] S. Nishijima, Y. Izumi, S.-I. Takeda, H. Suemoto, A. Nakahira, et S. Horie, « Recycling of abrasives from wasted slurry by superconducting magnetic separation », *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 13, n° 2, p. 1596-1599, 2003.
- [99] D. Leenov et A. Kolin, « Theory of Electromagnetophoresis. I. Magnetohydrodynamic Forces Experienced by Spherical and Symmetrically Oriented Cylindrical Particles », *J. Chem. Phys.*, vol. 22, n° 4, p. 683-688, déc. 2004.
- [100] A. Hariharan et J. Ravi, « Recovery of Silicon Value from Kerf Silicon Waste », Patent WO/2012/109459, 17-août-2012.
- [101] H. Y. Wang, Y. Tan, J. Y. Li, Y. Q. Li, et W. Dong, « Removal of silicon carbide from kerf loss slurry by Al-Si alloying process », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 89, p. 91-93, mars 2012.
- [102] Alleppey V. Hariharan et Jagannathan Ravi, « Method to convert silicon powder to high purity polysilicon through intermediate SiF₄ - Patent application », Patent 20100061911, 11-mars-2010.
- [103] « Portail-solaire - Annuaire de l'énergie solaire en France - Silicium ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.portail-solaire.com/Photovoltaïque.html>. [Consulté le: 19-juill-2013].
- [104] M. Dhamrin, « Recycling of silicon powder retrieved from diamond wire slicing kerf », présenté à Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia (Spain), 2010, p. 1600-1603.
- [105] « Material Utilization and Waste Reduction through Kerf Recycling | SBIR.gov ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sbir.gov/sbirsearch/detail/138668>. [Consulté le: 05-avr-2013].
- [106] « EU PVSEC Proceedings - High Yield Recycling Process of Silicon Kerf from Diamond Wire Wafering ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.eupvsec-proceedings.com/proceedings?paper=5025>. [Consulté le: 09-mars-2013].
- [107] K. Tomono, H. Furuya, S. Miyamoto, Y. Okamura, M. Sumimoto, Y. Sakata, R. Komatsu, et M. Nakayama, « Investigations on hydrobromination of silicon in the presence of silicon carbide abrasives as a purification route of kerf loss waste », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 103, p. 109-113, janv. 2013.

- [108] K. Tomono, S. Miyamoto, T. Ogawa, H. Furuya, Y. Okamura, M. Yoshimoto, R. Komatsu, et M. Nakayama, « Recycling of Kerf Loss Silicon Derived from Diamond-wire Saw Cutting Process by Chemical Approach », *Sep. Purif. Technol.*, 2013.
- [109] W. C. Schumb et R. C. Young, « A study of the reaction of hydrogen bromide with silicon », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 52, n° 4, p. 1464-1469, avr. 1930.
- [110] K. Tomono, Y. Okamura, H. Furuya, M. Satoh, S. Miyamoto, R. Komatsu, et M. Nakayama, « Selective hydrobromination of metallurgical-grade silicon in a flow reactor system », *J. Mater. Sci.*, vol. 47, n° 7, p. 3227-3232, avr. 2012.
- [111] L. J. Fernández, R. Ferrer, D. F. Aponte, et P. Fernández, « Recycling silicon solar cell waste in cement-based systems », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, n° 7, p. 1701-1706, juill. 2011.
- [112] G. Quercia, J. J. G. van der Putten, G. Hüskén, et H. J. H. Brouwers, « Photovoltaic's silica-rich waste sludge as supplementary cementitious material (SCM) », *Cem. Concr. Res.*, vol. 54, p. 161-179, déc. 2013.
- [113] S. Yuji et T. Masaji, « Production of ceramic ware utilizing silicon sludge », Patent JP6009261, janv-1994.
- [114] Takamatsu Kuniaki et Ohara Toyoko, « Recycling of sludge containing silicon and reclaimed product thereby », Patent JP1995000339072.
- [115] S.-H. Luo, X.-X. Zhang, R. Hou, Y.-H. Chen, et G.-H. Geng, « Process research on reaction sintered silicon nitride bonding silicon carbide multiphase ceramics using crystalline silicon cutting waste silicon powder as raw material », *Rengong Jingti Xuebao Journal Synth. Cryst.*, vol. 42, n° 8, p. 1668-1672, 2013.
- [116] J. R. Varner, « Recycling of Silicon-Wafers Production Wastes to SiAlON Based Ceramics with Improved Mechanical Properties », US EPA / Extramural Research Competitions, Alfred University, Reports & Assessments, 2006.
- [117] Tsutomu Iida et Yoshiteru Ando, « World's First Success in stable generation of re-used silicon at a simplified, low-cost purification process ». Tokyo University of Science, 2008.
- [118] Tomohiro Akiyama, Masaki Hayasaka, et Hiroshi Uesugi, « Reacting silicon (which may be waste silicon) with an aqueous basic hydroxide solution to produce hydrogen at high pressure; a hydrogen absorbing alloy for storing hydrogen produced by the reaction; use of waste silicon lowers fuel costs; vehicle », Patent US7493765.
- [119] L. Zhang, « Development of Solar Grade Silicon (SoG-Si) Feedstock by Recycling SoG-Si », University Missouri, Photovoltaic Supply Chain and Cross-Cutting Technologies DE-PS36-09GO99003.
- [120] L. Zhang et A. Ciftja, « Recycling of solar cell silicon scraps through filtration, Part I: Experimental investigation », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, n° 11, p. 1450-1461, nov. 2008.
- [121] A. Kolin, « An Electromagnetokinetic Phenomenon Involving Migration of Neutral Particles », *Science*, vol. 117, n° 3032, p. 134-137, juin 1953.

- [122] « The History of Silicon ». [En ligne]. Disponible sur: http://web1.caryacademy.org/facultywebs/gray_rushin/StudentProjects/ElementWebSites/silicon/history.htm. [Consulté le: 01-sept-2013].
- [123] William W. Emmett, *Geological Survey Professional Paper*. Idaho: U.S. Government Printing Office, 1975.
- [124] « Silicium - EniG. Tableau périodique des éléments ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.periodni.com/fr/si.html>. [Consulté le: 19-juill-2013].
- [125] « Properties of silicon », <http://www.phy.duke.edu>. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.phy.duke.edu/~hx3/physics/silicon/silicon.htm>. [Consulté le: 19-juill-2013].
- [126] N. M. Ravindra, B. Sopori, O. H. Gokce, S. X. Cheng, A. Shenoy, L. Jin, S. Abedrabbo, W. Chen, et Y. Zhang, « Emissivity Measurements and Modeling of Silicon-Related Materials: An Overview », *Int. J. Thermophys.*, vol. 22, n° 5, p. 1593-1611, sept. 2001.
- [127] H. Hiebler et J. PLAUL, « Hydrogen plasma smelting reduction - an option for steelmaking in the future », *Metalurgija*, vol. 43, n° 3, p. 155–162, 2004.
- [128] A. Ciftja, « Refining and Recycling of Silicon: A Review (Report) », Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2008.
- [129] N. Smith, « Oxidation of Liquid Silicon in a Medium Scale Induction Furnace: Examination of the Fuming Rate and Fume Composition (Manuscrit de thèse) », Norwegian University of Science and Technology, 2012.
- [130] G. S. Higashi, R. S. Becker, Y. J. Chabal, et A. J. Becker, « Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of NH₄F versus HF », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, n° 15, p. 1656, avr. 1991.
- [131] M. Green et J. Kafalas, *Phys. Rev.*, vol. 98, p. 1566(A), 1955.
- [132] W. H. Zachariasen, « The atomic arrangement in glass », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 10, p. 3841-3851, oct. 1932.
- [133] B. E. Deal et A. S. Grove, « General relationship for the thermal oxidation of silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 36, n° 12, p. 3770–3778, 1965.
- [134] F. W. Smith et G. Ghidini, « Reaction of Oxygen with Si(111) and (100): Critical Conditions for the Growth of SiO₂ », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, n° 6, p. 1300-1306, janv. 1982.
- [135] P. D. Agnello et T. O. Sedgwick, « Conditions for an Oxide-Free Si Surface for Low-Temperature Processing: Steady-State Boundary », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, n° 10, p. 2929-2934, janv. 1992.
- [136] C. Wagner, « Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures », *J. Appl. Phys.*, vol. 29, n° 9, p. 1295-1297, sept. 1958.
- [137] M. Ratto, E. Ricci, et E. Arato, « Mechanism of oxidation/deoxidation of liquid silicon: theoretical analysis and interpretation of experimental surface tension data », *J. Cryst. Growth*, vol. 217, n° 3, p. 233-249.

- [138] M. Ratto, E. Ricci, E. Arato, et P. Costa, « Oxidation of metals with highly reactive vapors: Extension of wagner theory », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 32, n° 5, p. 903-911, oct. 2001.
- [139] C. Gelain, A. Cassuto, et P. Le Goff, « Kinetics and mechanism of low-pressure, high-temperature oxidation of silicon-II », *Oxid. Met.*, vol. 3, n° 2, p. 139–151, 1971.
- [140] A. Bongiorno et A. Pasquarello, « Atomic-scale modelling of kinetic processes occurring during silicon oxidation », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, n° 21, p. S2051, juin 2005.
- [141] W. Kaiser et J. Breslin, « Factors Determining the Oxygen Content of Liquid Silicon at Its Melting Point », *J. Appl. Phys.*, vol. 29, n° 9, p. 1292-1294, sept. 1958.
- [142] W. Kaiser et P. H. Keck, « Oxygen Content of Silicon Single Crystals », *J. Appl. Phys.*, vol. 28, n° 8, p. 882, août 1957.
- [143] M. K. Næss, D. J. Young, J. Zhang, J. E. Olsen, et G. Tranell, « Active Oxidation of Liquid Silicon: Experimental Investigation of Kinetics », *Oxid. Met.*, vol. 78, n° 5-6, p. 363-376, août 2012.
- [144] E. Ricci, A. Passerone, P. Castello, et P. Costa, « Surface reactivity of liquid metal with oxygen and its relationship with surface tension measurements: a kinetic-fluodynamic model », *J. Mater. Sci.*, vol. 29, n° 7, p. 1833-1846, janv. 1994.
- [145] P. Castello, E. Ricci, A. Passerone, et P. Costa, « Oxygen mass transfer at liquid-metal-vapour interfaces under a low total pressure », *J. Mater. Sci.*, vol. 29, n° 23, p. 6104 - 6114, 1994.
- [146] M. K. Næss, G. M. Tranell, et N. E. Kamfjord, « Fugitive Emissions Related to Oxidation of Liquid Silicon during Ladle Refining », in *2nd International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*, J.-Y. Hwang, Jaroslawelich, J. Downey, T. Jiang, et rk Cooksey, Éd. John Wiley & Sons, Inc., 2011, p. 85–94.
- [147] F. A. Trumbore, C. R. Isenberg, et E. M. Porbansky, « On the temperature-dependence of the distribution coefficient: The solid solubilities of tin in silicon and germanium », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 9, n° 1, p. 60-69, janv. 1959.
- [148] T. Narushima; K. Matsuzawa; Y. Mukai; Y. Iguchi, « Oxygen Solubility in Liquid Silicon », *JIM*, vol. 35, n° 8, p. 522-528, 1994.
- [149] C. S. Wu, L. Wang, W. J. Ren, et X. Y. Zhang, « Plasma arc welding: Process, sensing, control and modeling », *J. Manuf. Process*.
- [150] S. Ramakrishnan, M. Gershenzon, F. Polivka, T. N. Kearney, et M. W. Rogozinski, « Plasma generation for the plasma cutting process », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 25, n° 5, p. 937-946, 1997.
- [151] P. Fauchais, « Understanding plasma spraying », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 9, p. R86, mai 2004.
- [152] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, et N. Koshino, « High rate synthesis of diamond by dc plasma jet chemical vapor deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, n° 6, p. 437-438, févr. 1988.
- [153] M. Goral, S. Kotowski, A. Nowotnik, M. Pytel, M. Drajewicz, et J. Sieniawski, « PS-PVD deposition of thermal barrier coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 237, p. 51-55, déc. 2013.

- [154] A. Denoirjean, P. Fauchais, et A. Vardelle, « Conception et optimisation d'un réacteur plasma à arc transféré pour la densification et/ou la sphéroïdisation de particules céramiques composites (Manuscrit de thèse) », s.n., S.I., 1992.
- [155] M. Entezarian, F. Allaire, P. Tsantrizos, et R. a. L. Drew, « Plasma atomization: A new process for the production of fine, spherical powders », *JOM*, vol. 48, n° 6, p. 53-55, juin 1996.
- [156] J.-H. Seo et B.-G. Hong, « Thermal plasma synthesis of nano-sized powders », *Nucl. Eng. Technol.*, vol. 44, n° 1, p. 9-20, févr. 2012.
- [157] B. Aboulkassim et P. Fauchais, « Etude d'un réacteur à lit fluide chauffé par jet plasma d'arc : application à la synthèse d'oxynitrures (Manuscrit de thèse) », s.n., S.I., 1988.
- [158] J. Amouroux, D. Morvan, H. Apostolidou, F. Sootman, J. C. Rouchaud, et M. Fedoroff, « Photovoltaic Silicon Production by Plasma Process », in *Seventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, A. Goetzberger, W. Palz, et G. Willeke, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987, p. 719-725.
- [159] F. Kassabji, P. Fauchais, J. Aubreton, M. Boulos, et B. Pateyron, « Conception d'un four à plasma de 0,7 MW pour la réduction des oxydes de fer », *Rev Int Hautes Tempér Réfract*, p. 123 - 139, 1981.
- [160] B. Kristian, « Apparatus for Electrically Treating Gases. », Patent US775123 (A), 15-nov-1904.
- [161] J.-F. Coudert et P. Fauchais, « Contribution à la modélisation de la cinétique chimique dans un plasma N₂-O₂ produit par un générateur à arc soufflé, étude expérimentale de la répartition des températures dans l'écoulement plasma soumis à l'injection de gaz froids (Manuscrit de thèse) », s.n., S.I., 1985.
- [162] N. Boudesocque, C. Vandesteendam, C. Lafon, C. Girold, et Baronnet J.M., « Hydrogen production by thermal water splitting using a thermal plasma », in *Proceedings of 16th World Hydrogen Energy Conference (WHEC 16)*, 2006.
- [163] E. E. Nolting, J. W. Cofield, T. Alexakis, P. G. Tsantrizos, et P. Manoliadis, « Plasma Arc Thermal Destruction Technology for Shipboard Solid Waste », in *Proceedings of 20th International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies*, 2001.
- [164] P. Fauchais, *Technologies plasma : applications au traitement des déchets*, vol. G2055. Ed. Techniques Ingénieur, 2007.
- [165] L. Delair, « Caractérisation de sources plasmas dédiées à la simulation de rentrées atmosphériques et au traitement de polluants: arc soufflé basse pression et décharge de polluants (Manuscrit de thèse) », 2004.
- [166] J. P. Trelles, C. Chazelas, A. Vardelle, et J. V. R. Heberlein, « Arc Plasma Torch Modeling », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 18, n° 5-6, p. 728-752, déc. 2009.
- [167] Roumilhac P., « Contribution à la métrologie et à la compréhension du fonctionnement des torches à plasma de projection et de rechargement à la pression atmosphérique (Manuscrit de thèse) », Université de Limoges, Limoges, 1990.

- [168] P. Fauchais, J.-F. Coudert, et B. Pateyron, « La production des plasmas thermiques », *Rev. Générale Therm.*, vol. 35, n° 416, p. 543-560, sept. 1996.
- [169] F. Kassabji et P. Fauchais, « Les générateurs à plasma », *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 16, n° 10, p. 549-577, 1981.
- [170] Fincke J.R., T.Hyde, et R.P. Anderson, « Thermal conversion of methane to acetylene : final report », Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho, 2000.
- [171] M. Burteaux, *Haut Fourneau*, vol. M7410. Ed. Techniques Ingénieur, 1992.
- [172] J. Heberlein et A. B. Murphy, « Thermal plasma waste treatment », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 5, p. 053001, mars 2008.
- [173] M. Rollin, « Plasmas thermiques pour la destruction de déchets amiantifères : L'électricité au service d'une industrie propre », *REE Rev. Lélectricité Lélectronique*, n° 3.
- [174] B. Barthelemy, « Combustion-Vitrification de déchets radioactifs par plasma d'arc : modélisation de la thermique et de la dynamique (Manuscrit de thèse) », thesis, Université de Limoges.
- [175] R. N. Szente, « Treating petroleum contaminated soil and sludges using plasma », présenté à The 10th Annual International Petroleum Environmental Conference, Houston, Texas, 2003.
- [176] HydroQuébec, « Plasma-Assisted Sludge Oxidation ». .
- [177] X. Chen, J. M. Badie, et G. Flamant, « Dynamics of complex chemical system vaporization at high temperature. Application to the vitrification of fly ashes by thermal plasma », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, n° 23, p. 4381-4391, déc. 1997.
- [178] X. Tu, J. Yan, Z. Ma, Q. Wang, K. Cen, et B. Chéron, « Vitrification of MSWI Fly Ash Using Thermal Plasma Technology », in *Challenges of Power Engineering and Environment*, P. K. Cen, P. Y. Chi, et D. F. Wang, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 2007, p. 823-826.
- [179] A. L. V. Cubas, E. Carasek, N. A. Debacher, et I. G. de Souza, « Development of a DC-plasma torch constructed with graphite electrodes and an integrated nebulization system for decomposition of CCl₄ », *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 16, n° 3B, p. 531-534, juin 2005.
- [180] P. Fazekas, E. Bódis, A. M. Keszler, Z. Czégény, S. Klébert, Z. Károly, et J. Szépvölgyi, « Decomposition of Chlorobenzene by Thermal Plasma Processing », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 33, n° 4, p. 765-778, août 2013.
- [181] N. Boudesocque, « Contribution à l'étude de plasmas d'arc immergé : applications à la décontamination et à la gazéification d'effluents organiques aqueux (Manuscrit de thèse) », thesis, Université de Limoges.
- [182] S. Safa et G. Soucy, « Decomposition of high molecular weight carboxylic acid in aqueous solution by submerged thermal plasma », *Chem. Eng. J.*, vol. 244, p. 178-187, 2014.
- [183] L. Zhang, J.-H. Yan, C.-M. Du, S.-Y. Lu, et X.-D. Li, « [Study on vitrification of simulated medical wastes by thermal plasma] », *Huan Jing Ke Xue Huanjing Kexue Bian Ji Zhongguo Ke Xue Yuan Huan Jing Ke Xue Wei Yuan Hui Huan Jing Ke Xue Bian Ji Wei Yuan Hui*, vol. 33, n° 6, p. 2104-2109, juin 2012.

- [184] J. . Chu, I. . Hwang, C. . Tzeng, Y. . Kuo, et Y. . Yu, « Characterization of vitrified slag from mixed medical waste surrogates treated by a thermal plasma system », *J. Hazard. Mater.*, vol. 58, n° 1-3, p. 179-194, févr. 1998.
- [185] E. Leal-Quirós, « Plasma processing of municipal solid waste », *Braz. J. Phys.*, vol. 34, n° 4B, p. 1587-1593, déc. 2004.
- [186] Y. Byun, W. Namkung, M. Cho, J. W. Chung, Y.-S. Kim, J.-H. Lee, C.-R. Lee, et S.-M. Hwang, « Demonstration of thermal plasma gasification/vitrification for municipal solid waste treatment », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 17, p. 6680-6684, sept. 2010.
- [187] Caroline Ducharme et Nickolas Themelis, « Analysis of thermal plasma - assisted waste - to energy processes », in *NAWTEC18- 35*, Orlando, Florida, USA, 2010.
- [188] H. Lorcet, « Contribution à l'étude et à la modélisation de la pyro gazéification de biomasse par plasma thermique »:, thesis, Université de Limoges.
- [189] I. Carlesi, « Etude d'un procédé de gazéification de biomasse en ambiance plasma sur bain de verre »:, thesis, Université de Limoges.
- [190] R. Burkhard, W. Hoffelner, et R. C. Eschenbach, « Recycling of metals from waste with thermal plasma », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 10, n° 1-2, p. 11-16, avr. 1994.
- [191] E. S. Jackson et D. O. Warren, « Method and apparatus for melting titanium using a combination of plasma torches and direct arc electrodes », Patent EP1539399 B1, 11-nov-2009.
- [192] S. S. Rath, P. Nayak, P. S. Mukherjee, G. Roy Chaudhury, et B. K. Mishra, « Treatment of electronic waste to recover metal values using thermal plasma coupled with acid leaching--a response surface modeling approach », *Waste Manag.*, vol. 32, n° 3, p. 575-583, mars 2012.
- [193] A. Mitrasinovic, L. Pershin, J. Z. Wen, et J. Mostaghimi, « Recovery of Cu and valuable metals from E-waste using thermal plasma treatment », *JOM*, vol. 63, n° 8, p. 24–28, 2011.
- [194] T. E. Best et C. A. Pickles, « In-Flight Plasma Reduction of Electric Arc Furnace Dust in Carbon Monoxide », *Can. Metall. Q.*, vol. 40, n° 1, p. 61-78, 2001.
- [195] D. R. M. Rae, P. M. Cowx, B. S. Corporation, M. I. C. for M. Production, et T. R. and D. Company, *Plasma Furnace Treatment of Electric Arc Furnace Dust as Demonstrated by Bethlehem-Tetronics*. Center for Metals Production, Mellon Institute, 1988.
- [196] Michel G. Drouet, Jean Meunier, et Claude B. Laflamme, « Dross treatment in a rotary arc furnace with graphite electrodes », *JOM*, vol. 46, n° 5, p. 26-27, mai 1994.
- [197] David Deegan et Tim Johnson, « Plasma method and apparatus for recovery of precious metals - Patent application », 20110274580, 10-nov-2011.
- [198] N. N. Rykalin, « Plasma engineering in metallurgy and inorganic materials technology », *Pure Appl Chem*, vol. 48, p. 179–194, 1976.
- [199] N. N. Rykalin, « Thermal plasma in extractive metallurgy », *Pure Appl. Chem.*, vol. 52, n° 7, p. 1801-1815, 1980.

- [200] M. Mihovsky, « Thermal plasma application in metallurgy (Review) », *M. Mihovsky 3 Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, p. 3-18, 2010.
- [201] K. C. Sabat, P. Rajput, R. K. Paramguru, B. Bhoi, et B. K. Mishra, « Reduction of Oxide Minerals by Hydrogen Plasma: An Overview », 2013.
- [202] Karim Badr, Eduard Bäck, et Wilfried Krieger, « Plasma Reduction of Iron Oxide by Methane Gas and its Process Up-scaling ». Chair of Metallurgy, University of Leoben.
- [203] Karim Badr, Eduard Bäck, et Wilfried Krieger, « Reduction of Iron ore by a mixture of Ar-H₂ ». Chair of Metallurgy, University of Leoben.
- [204] P. Fauchais, « Applications physico-chimiques des plasmas d'arc », *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 19, n° 12, p. 1013-1045, 1984.
- [205] C. on P. P. of Materials et N. M. A. B. (U.S.), *Plasma processing of materials*. National Academies, 1985.
- [206] T. Curr et N. Barcza, « Process for the Production of Ferrochromium », WO/1983/001461, 29-avr-1983.
- [207] Nic Barcza, « Plenary Presentation on Plasma Applications in Metallurgy », présenté à 3rd International Round table on Thermal Plasmas for Industrial Applications, South Africa, 2011.
- [208] W. H. Gauvin et H. K. Choi, « Plasmas in Extractive Metallurgy », *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 30, p. null-null, 1983.
- [209] A.-M. Delaune et B. Pateyron, « Quelle place pour les arcs électriques et les réacteurs plasmas dans l'Inventaire et valorisation des collections, archives scientifiques et biens culturels' de l'université de Limoges? », in *Quelle place pour les arcs électriques et les réacteurs plasmas dans l'Inventaire et valorisation des collections, archives scientifiques et biens culturels' de l'université de Limoges?*, 2011.
- [210] A. Vardelle et P. Fauchais, « Etude numérique des transferts de chaleur, de quantité de mouvement et de masse entre un plasma d'arc à la pression atmosphérique et des particules solides (Manuscrit de thèse) », s.n., S.I., 1987.
- [211] A. D. Brent et K. J. Reid, « Thermal Reduction of Ilmenite Concentrates in a DC Transferred-ARC Plasma Furnace », *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 98, p. null-null, 1987.
- [212] D. Degout, F. Kassabji, et P. Fauchais, « Titanium dioxide plasma treatment », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 4, n° 3, p. 179-198, 1984.
- [213] N. A. Barcza et A. F. S. Schoukens, « Thermal production of magnesium », US4699653 A, 13-oct-1987.
- [214] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 2008.
- [215] Y. N. Tumanov, N. M. Trotsenko, A. V. Zagnit'ko, et A. F. Galkin, « Plasma-Hydrogen Reduction of Waste Uranium Hexafluoride », *At. Energy*, vol. 90, n° 6, p. 503-510, juin 2001.
- [216] Maher I. Boulos et Jiayin Guo, « Method for producing titanium metal », US8092570 B2, 10-janv-2012.

- [217] K. Mimura, K. Matsumoto, et M. Isshiki, « Purification of Hafnium by Hydrogen Plasma Arc Melting », *Mater. Trans.*, vol. 52, n° 2, p. 159–165, 2011.
- [218] D. Elanski, J.-W. Lim, K. Mimura, et M. Isshiki, « Impurity removal from Zr, Nb and Ta metals by hydrogen plasma arc melting and thermodynamic estimation of hydride formation », *J. Alloys Compd.*, vol. 413, n° 1-2, p. 251-258.
- [219] D. Elanski, K. Mimura, T. Ito, et M. Isshiki, « Purification of tantalum by means of hydrogen plasma arc melting », *Mater. Lett.*, vol. 30, n° 1, p. 1-5, janv. 1997.
- [220] Y. Waseda et M. Isshiki, *Purification Process and Characterization of Ultra High Purity Metals: Application of Basic Science to Metallurgical Processing*. Springer, 2002.
- [221] K. Mimura et M. Isshiki, « Hydrogen Plasma Arc Melting », in *Purification Process and Characterization of Ultra High Purity Metals*, P. D. Y. Waseda et P. D. M. Isshiki, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 2002, p. 181-202.
- [222] S. Kashu, K. Watanabe, M. Nagase, C. Hayashi, et Y. Yoneda, « Vacuum Plasma Electron Beam Melting of Reactive and Refractory Metals and Their Alloys One Step Melting of Low Oxygen Content Titanium Scrap by Using VPEB », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, n° 11, p. 2453-2460, janv. 1981.
- [223] J. A. Bakken, R. Jensen, B. Monsen, O. Raaness, et A. N. Waernes, « Thermal plasma process development in Norway », *Pure Appl. Chem.*, vol. 70, n° 6, p. 1233–1234, 1998.
- [224] G. Laroche, *Les plasmas dans l'industrie*. Dopee 85, 1991.
- [225] M. B. Bibikov, S. A. Demkin, V. K. Zhivotov, S. A. Zaitsev, A. S. Moskovskii, R. V. Smirnov, et V. N. Fateev, « Study of the reduction of silicon monoxide in arc plasma », *High Energy Chem.*, vol. 44, n° 1, p. 58-62, janv. 2010.
- [226] J. M. Mexmain, D. Morvan, E. Bourdin, J. Amouroux, et P. Fauchais, « Thermodynamic study of the ways of preparing silicon, and its application to the preparation of photovoltaic silicon by the plasma technique », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 3, n° 4, p. 393-420, 1983.
- [227] A. Szymanski, A. Huczko, et A. Podgorski, « Dc plasma (Ar, Hz) », 260, p. 1193, 1979.
- [228] T. Watanabe, M. Soyama, A. Kanzawa, A. Takeuchi, et M. Koike, « Reduction and separation of silica-alumina mixture with argon-hydrogen thermal plasmas », in *Thin solid films*, vol. 345, p. 161-166.
- [229] W. Ma, M. Ogura, T. Kobayashi, et H. Takahashi, « Preparation of solar grade silicon from optical fibers wastes with thermal plasmas », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 81, n° 4, p. 477-483.
- [230] A. Huczko et P. Meubus, « Rf plasma processing of silica », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 9, n° 3, p. 371-386, sept. 1989.
- [231] J. Jurewicz et A. Czernichowski, « Reduction of Silicon Dioxide by Hydrogen in High Frequency Plasma », présenté à IUPAC Round Table on Study and Application of Transport Phenomena in Thermal Plasmas, Odeillo, 1975.

- [232] V. Colombo, E. Ghedini, M. Gherardi, V. Mani, P. Sanibondi, et B. Vazquez, « RF thermal plasma treatment of dredged sediments: vitrification and silicon extraction », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 406, n° 1, p. 012039, déc. 2012.
- [233] R. P. Ouellette, M. M. Barbier, et P. N. Cheremisinoff, *Low-temperature plasma technology applications*. Ann Arbor Science, 1980.
- [234] W. Kukielko, « Study of the Reduction of Silicon, Titanium, and Zirconium Dioxides by Hydrogen in an Argon Plasma », Wrocław (Poland), 1977.
- [235] J. F. Coudert, E. Bourdin, et P. Fauchais, « Kinetic modelling of the reduction of SiCl_4 in an arc heater for the production of silicon », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 2, n° 4, p. 399-419, 1982.
- [236] Maurice G. Fey et Frank G. Arcella, « Arc heater with silicon lined reactor », Patent 4150248, 17-avr-1979.
- [237] K. Shinoda, H. Murakami, Y. Sawabe, et K. Saegusa, « Ultrafast production of silicon via aluminothermic reduction of tetrachlorosilane in a thermal plasma jet », *Chem. Eng. J.*, vol. 198-199, p. 61-64, août 2012.
- [238] « LITEN - Plate-forme PHOTOSIL ». [En ligne]. Disponible sur: http://www-liten.cea.fr/fr/plateformes_technologiques/photosil.htm. [Consulté le: 12-nov-2013].
- [239] J. Jurewicz, M. I. Boulos, et C. Roy, « Purification of metallurgical grade silicon by plasma treatment », présenté à 5th international Symposium on Plasma Chemistry - ISPC5, Edinburgh (UK), 1981, vol. 2, p. 873-879.
- [240] M. Benmansour, M. Nickravech, E. Francke, D. Morvan, J. Amouroux, et D. Ballutaud, « Purification and hydrogenation of metallurgical silicon powder by RF thermal plasma. Characterization of the deposit. », *High Temp. Mater. Process. Int. Q. High-Technol. Plasma Process.*, vol. 7, n° 3, p. 307-312, 2003.
- [241] M. Benmansour, « Développement, contrôle et modélisation d'un procédé de projection de poudres de silicium par plasma RF: application aux couches minces photovoltaïques (Manuscrit de thèse) », 2003.
- [242] M. Akani, « Elaboration du silicium polycristallin par projection plasma: microstructure et propriétés électriques (Manuscrit de thèse) », 1986.
- [243] M. B. Kayali, « Élaboration et caractérisation de rubans de silicium polycristallin déposés par projection plasma, en vue de photopiles solaires (Manuscrit de thèse) », 1989.
- [244] T. Cao, H. Zhang, B. Yan, W. Lu, et Y. Cheng, « Optical emission spectroscopy diagnostic and thermodynamic analysis of thermal plasma enhanced nanocrystalline silicon CVD process », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 29, p. 15131-15137, 2014.
- [245] K.-S. So, H. Lee, T.-H. Kim, S. Choi, et D.-W. Park, « Synthesis of silicon nanopowder from silane gas by RF thermal plasma », 2013.

- [246] B. Kim, J. Hwang, J. Yeol Kim, et D. Park, « Development for Fabrication of Refined Silicon Nanoparticles by Transferred Arc Plasma System », *Curr. Nanosci.*, vol. 10, n° 1, p. 114-117, févr. 2014.
- [247] M. I. Boulos, P. Fauchais, et E. Pfender, *Thermal Plasmas*. Springer, 1994.
- [248] E. Pfender, J. Fincke, et R. Spores, « Entrainment of cold gas into thermal plasma jets », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 11, n° 4, p. 529-543, déc. 1991.
- [249] M. Brossa et E. Pfender, « Probe measurements in thermal plasma jets », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 8, n° 1, p. 75-90, mars 1988.
- [250] J. F. Coudert, M. P. Planche, et P. Fauchais, « Characterization of d.c. plasma torch voltage fluctuations », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 16, n° 1, p. S211-S227, mars 1995.
- [251] J. F. Coudert, V. Rat, et D. Rigot, « Influence of Helmholtz oscillations on arc voltage fluctuations in a dc plasma spraying torch », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, n° 23, p. 7357-7366, déc. 2007.
- [252] M. G. J. -L. Dorier, « Plasma jet properties in a new spraying process at low pressure for large area thin film deposition », in *Proceedings of the International Thermal Spray Conferences*, Singapore, 2001.
- [253] J. G. T. Kavka, « Effect of arc power and gas flow rate on properties of plasma jet under reduced pressures », vol. 54, p. C753-C758, 2004.
- [254] M. Vardelle et P. Fauchais, « Etude expérimentale des transferts de chaleurs, de quantité, de mouvement et de masse entre un plasma d'arc à la pression atmosphérique et des particules solides (Manuscrit de thèse) », Université de Limoges, S.I., 1987.
- [255] P. Fauchais et A. Vardelle, « Solution and Suspension Plasma Spraying of Nanostructure Coatings », *Adv. Plasma Spray Appl.*, p. 149–188, 2012.
- [256] O. Lagnoux et P. Fauchais, « Projection de poudres métalliques par plasma d'arc soufflé à l'air libre: étude de l'entraînement de l'air et de son influence sur l'oxydation des poudres en vol et des dépôts (Manuscrit de thèse) », s.n., S.I., 1999.
- [257] D. Sokolov, « Contribution au développement de la projection thermique à très faible pression (Manuscrit de thèse) », Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009.
- [258] O. Betoule et P. Fauchais, « Influence des distributions de vitesse et température de jet de plasma d'arc et de particules sur les propriétés des dépôts d'alumine (Manuscrit de thèse) », s.n., S.I., 1994.
- [259] A. A. Syed, « Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc (Manuscrit de thèse) », thesis, Université de Limoges.
- [260] M. R. Maxey, « Equation of motion for a small rigid sphere in a nonuniform flow », *Phys. Fluids*, vol. 26, n° 4, p. 883, 1983.
- [261] A. Douce, « Modélisation 3D du chauffage d'un bain métallique par plasma d'arc transféré. Application à un réacteur axisymétrique (Manuscrit de thèse) », Ecole Centrale de Paris, Paris, 1999.

- [262] B. Dussoubs, « Modélisation tri-dimensionnelle du procédé de projection plasma : influence des conditions d'injection de la poudre et des paramètres de projection sur le traitement et la répartition des particules dans l'écoulement (Manuscrit de thèse) », Limoges, 1998.
- [263] E. Pfender, « Particle behavior in thermal plasmas », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 9, n° 1, p. 167S-194S, mars 1989.
- [264] E. Pfender, « Heat and momentum transfer to particles in thermal plasma flows », *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, n° 9, p. 1179-1195, 1985.
- [265] A.-M. L. Gomes, « Étude des écarts à l'équilibre thermodynamique local complet dans un arc d'argon à la pression atmosphérique (Manuscrit de thèse) », 1978.
- [266] E. Bourdin, P. Fauchais, et M. Boulos, « Transient heat conduction under plasma conditions », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 26, n° 4, p. 567-582, 1983.
- [267] R. (Roland) Clift, J. R. Grace, et M. E. Weber, *Bubbles, drops, and particles* / R. Clift, J. R. Grace, and M. E. Weber. New York: Academic Press, 1978.
- [268] X. Chen et E. Pfender, « Effect of the Knudsen number on heat transfer to a particle immersed into a thermal plasma », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 3, n° 1, p. 97-113, mars 1983.
- [269] X. Chen et E. Pfender, « Behavior of small particles in a thermal plasma flow », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 3, n° 3, p. 351-366, sept. 1983.
- [270] H.-C. Lee, S. Dhage, M. S. Akhtar, D. H. Kwak, W. J. Lee, C.-Y. Kim, et O.-B. Yang, « A simulation study on the direct carbothermal reduction of SiO₂ for Si metal », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, n° 2, Supplement, p. S218-S221, mars 2010.
- [271] W. B. White, S. M. Johnson, et G. B. Dantzig, « Chemical Equilibrium in Complex Mixtures », *J. Chem. Phys.*, vol. 28, n° 5, p. 751-755, mai 1958.
- [272] V. Debout, « Contribution à l'étude des propriétés optiques de dépôts plasma de zircone yttrée : influences de leurs caractéristiques microstructurales et physico-chimiques (Manuscrit de thèse) », thesis, Université de Limoges.
- [273] A. B. Murphy, M. I. Boulos, V. Colombo, P. Fauchais, E. Ghedini, A. Gleizes, J. Mostaghimi, P. Proulx, et D. C. Schram, « Advanced thermal plasma modelling », *High Temp. Mater. Process.*, vol. 12, n° 3-4, p. 255-336, 2008.
- [274] E. Legros, « Contribution à la modélisation tridimensionnelle du procédé de projection par plasma et application à un dispositif à deux torches (Manuscrit de thèse) », thesis, Université de Limoges.
- [275] Y. Sato, Y. Kameda, T. Nagasawa, T. Sakamoto, S. Moriguchi, T. Yamamura, et Y. Waseda, « Viscosity of molten silicon and the factors affecting measurement », *J. Cryst. Growth*, vol. 249, n° 3-4, p. 404-415, mars 2003.
- [276] « Navier-Stokes equations -- CFD-Wiki, the free CFD reference ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.cfd-online.com/Wiki/Navier-Stokes_equations. [Consulté le: 05-août-2013].
- [277] P. Fauchais, « Gaz Ionisés et Plasmas », *Techniques de L'Ingénieur*. Ed. Techniques Ingénieur.

- [278] M.-P. Planche, « Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement (Manuscrit de thèse) », Limoges, 1995.
- [279] B. Launder et B. Sharma, « Applications of energy-dissipation model of turbulence to the calculation of flow near a spinning disc. », *Lett. Heat Mass Transf.*, p. 131-138, 1974.
- [280] V. Yakhot, S. A. Orszag, S. Thangam, T. B. Gatski, et C. G. Speziale, « Development of turbulence models for shear flows by a double expansion technique », *Phys. Fluids Fluid Dyn.*, vol. 4, n° 7, p. 1510, 1992.
- [281] D. C. Wilcox, « Reassessment of the scale-determining equation for advanced turbulence models », *AIAA J.*, vol. 26, n° 11, p. 1299-1310, nov. 1988.
- [282] F. R. Menter, « Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications », *AIAA J.*, vol. 32, n° 8, p. 1598-1605, 1994.
- [283] P. Proulx, J. Mostaghimi, et M. I. Boulos, « Loading and radiation effects in plasma jet modelling », *J. Phys. Colloq.*, vol. 51, n° C5, p. C5-263-C5-270, sept. 1990.
- [284] ANSYS, « ANSYS FLUENT Theory Guide ». 2010.
- [285] V. Rat, P. André, J. Aubreton, M. F. Elchinger, P. Fauchais, et D. Vacher, « Transport coefficients including diffusion in a two-temperature argon plasma », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 35, n° 10, p. 981-991, 2002.
- [286] P. Fauchais, M. F. Elchinger, et J. Aubreton, « Thermodynamic and transport properties of thermal plasmas », *High Temp. Mater. Process.*, vol. 4, n° 1, p. 21-42, 2000.
- [287] B. Pateyron, M.-F. Elchinger, G. Delluc, et P. Fauchais, « Thermodynamic and transport properties of Ar-H₂ and Ar-He plasma gases used for spraying at atmospheric pressure. I: Properties of the mixtures », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 12, n° 4, p. 421-448, 1992.
- [288] Chapman, Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*. Cambridge University Press, 1970.
- [289] C. R. Wilke, « A viscosity equation for gas mixtures », *J. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 4, p. 517-519, 2004.
- [290] E. A. Mason et S. C. Saxena, « Approximate Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures », *Phys. Fluids 1958-1988*, vol. 1, n° 5, p. 361-369, nov. 2004.
- [291] J. J. Lowke, « Predictions of arc temperature profiles using approximate emission coefficients for radiation losses », vol. 14, p. 111-122, 1974.
- [292] Y. Cressault, « Propriétés des plasmas thermiques dans des mélanges argon-hydrogene-cuivre (Manuscrit de thèse) », Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2001.
- [293] Y. Cressault et A. Gleizes, « Radiative and transport properties in Ar-H₂-Cu mixtures at atmospheric pressure », *High Temp. Mater. Process. Int. Q. High-Technol. Plasma Process.*, vol. 15, n° 1, p. 1-6, 2011.

- [294] Y. Naghizadeh-Kashani, Y. Cressault, et A. Gleizes, « Net emission coefficient of air thermal plasmas », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 35, n° 22, p. 2925, nov. 2002.
- [295] « GRAPHITE AND COMPOSITES - FERP/USCD ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www-ferp.ucsd.edu/LIB/PROPS/PANOS/c.html>. [Consulté le: 23-juill-2014].
- [296] S. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. CRC Press, 1980.
- [297] « FLUENT 6.3 User's Guide - 25.4.3 Pressure-Velocity Coupling ». [En ligne]. Disponible sur: <http://aerojet.engr.ucdavis.edu/fluenthelp/html/ug/node998.htm>. [Consulté le: 23-juill-2014].
- [298] Vardelle A., Vardelle M., Fauchais P., Proulx P., and Boulos M.I., « Loading Effect by Oxide Powders in D.C. Plasma Jets », présenté à International Thermal Spraying Conference, Orlando (FL) - USA, 1992, p. 543-547.
- [299] B. Abramzon et W. Sirignano, « Droplet vaporization model for spray combustion calculations », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 32, n° 9, p. 1605-1618, sept. 1989.
- [300] D. Bissières et T. Poinso, « Modélisation du comportement de la phase liquide dans les chambres de combustion de statoréacteurs (Manuscrit de thèse) », Text, Ecole centrale des arts et manufactures, Chatenay-Malabry, 1997.
- [301] W. A. Sirignano, *Fluid Dynamics and Transport of Droplets and Sprays*. Cambridge University Press, 2010.
- [302] P. Fuzet, « Etude expérimentale de l'ablation de matériaux composites sous impacts d'alumine liquide, modélisation et développement d'un moyen d'essai (Manuscrit de thèse) », Limoges, 2014.
- [303] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, et M. I. Boulos, « Plasma—particle momentum and heat transfer: Modelling and measurements », *AIChE J.*, vol. 29, n° 2, p. 236–243, 1983.
- [304] K. Takao, « Heat Transfer from a Sphere in a Rarefied Gas », in *Rarefied Gas Dynamics, Volume 2*, 1963, vol. -1, p. 102.
- [305] P. Fauchais, J. F. Coudert, M. Vardelle, A. Vardelle, et A. Denoirjean, « Diagnostics of thermal spraying plasma jets », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 1, n° 2, p. 117-128, juin 1992.
- [306] Maher Boulos, « Diagnostics of thermal plasmas ». Plasma Technology Research Centre 5CRTP).
- [307] M. Rahmane, G. Soucy, et M. I. Boulos, « Analysis of the enthalpy probe technique for thermal plasma diagnostics », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 66, n° 6, p. 3424-3431, juin 1995.
- [308] « SprayWatch 3i ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.oseir.com/docs/templates/basic.php3?page_id=76. [Consulté le: 29-déc-2013].
- [309] « Eddy viscosity ratio -- CFD-Wiki, the free CFD reference ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.cfd-online.com/Wiki/Eddy_viscosity_ratio. [Consulté le: 10-oct-2014].
- [310] C. B. Thierry Renault, « A reliable and reproducible plasma spray process using on-line control », présenté à Matériaux 2002, 2002.
- [311] R. Shanker, C. Linton, et R. D. Verma, « The chemiluminescent flame spectrum of SiO », *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 60, n° 1-3, p. 197-209, mars 1976.

- [312] G. Herdrich, M. Auweter-Kurtz, et H. Kurtz, « New Inductively Heated Plasma Source for Reentry Simulations », *J. Thermophys. Heat Transf.*, vol. 14, n° 2, p. 244-249, 2000.
- [313] P. Lamontagne, G. Soucy, J. Veilleux, F. Quesnel, P. Hovington, W. Zhu, et K. Zaghbi, « Synthesis of silicon nanowires from carbothermic reduction of silica fume in RF thermal plasma », *Phys. Status Solidi A*, p. n/a-n/a, avr. 2014.
- [314] « Particle Image Velocimetry (PIV) principles ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.dantecdynamics.com/Default.aspx?ID=820>. [Consulté le: 31-août-2013].
- [315] « LaVision - Vélocimétrie par Images de Particules (PIV) ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.lavision.fr/fr/techniques/piv.php>. [Consulté le: 29-déc-2013].
- [316] D. B. 1923- Spalding et B. E. Launder, *Lectures in mathematical models of turbulence [by] B.E. Launder and D.B. Spalding*. London: Academic Press, 1972.
- [317] B. E. Launder et D. B. Spalding, « The numerical computation of turbulent flows », *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, vol. 3, n° 2, p. 269-289, mars 1974.
- [318] W. W. L. T. -H. Shih, « A new k-epsilon eddy viscosity model for high Reynolds number turbulent flows: Model development and validation », 1994.
- [319] D. Choudhury, *Introduction to the Renormalization Group Method and Turbulence Modeling*. Fluent Incorporated, 1993.
- [320] Bolot, R. et J. Li, « Some keys advices for the modeling of plasma jets using Fluent », présenté à ITSC, Basel, Switzerland, 2005.
- [321] N. J. Themelis, *Transport and Chemical Rate Phenomena*. Gordon & Breach Publishing Group, 1995.
- [322] D. Pineau, « Procédé pour le réchauffage du gaz de soufflage d'un haut-fourneau par un générateur de plasma », Patent EP0170566 B1, 25-nov-1987.
- [323] G.S. McNulty, « Production of titanium dioxide ». Huntsman Pigments, Tioxide Europe Ltd, 2004.
- [324] « Le procédé Inertam: valorisation amiante et déchets | La société Inertam ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.inertam.com/La-societe-Inertam/le-procede-inertam-valorisation-amiante-et-dechets.html>. [Consulté le: 08-août-2014].
- [325] « Bienvenue sur le site Silimelt ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.silimelt.com/>. [Consulté le: 10-oct-2014].
- [326] J.-F. Brilhac, « Contribution à l'étude statique et dynamique de torches plasma stabilisées par vortex (Manuscrit de thèse) », Limoges, 1993.

Table des illustrations

Figure 1 : Consommation de l'énergie mondiale de 1987 à 2012 (BP [6])	1
Figure 2 : Ensemble des étapes de production du silicium de grade solaire	2
Figure 3 : Principe d'une cellule photovoltaïque [25].....	6
Figure 4 : Création d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur [26]	6
Figure 5 : Evolution du coût complet de l'électricité produite par les panneaux photovoltaïques [11].....	8
Figure 6 : Puissance annuelle installée du parc photovoltaïque en MW en France [29].....	8
Figure 7 : Evolution de l'efficacité des cellules photovoltaïques par type de technologies de 1975 à 2011 (NREL [31]).....	10
Figure 8 : Effet des impuretés métalliques sur le rendement des cellules [33]	12
Figure 9 : Du silicium au module photovoltaïque	13
Figure 10 : Technique de découpe des wafers : « slurry-based » et « fixed abrasives » [73]	17
Figure 11 : Les différentes couches d'une cellule solaire [78].....	18
Figure 12 : Module solaire photovoltaïque [79]	18
Figure 13 : Recyclage du silicium contenu dans la sciure avec une fusion en four inductif [82]	21
Figure 14 : Principe de l'électrophorèse [86].....	21
Figure 15 : Diagramme d'Ellingham [20].....	26
Figure 16 : Régime de désorption/adsorption de l'oxygène en fonction de la pression partielle en oxygène à l'interface liquide/gaz ($p^o_{O_2}$) et de l'atmosphère ($p^0_{O_2}$) [137]	28
Figure 17 : Schéma de l'oxydation active à l'interface silicium liquide et gaz environnant.....	28
Figure 18 : Principe d'une torche à plasma inductive.....	31
Figure 19 : Torche à plasma à arc transféré (à gauche) et à arc soufflé à cathode chaude (à droite).....	31
Figure 20 : Torche à plasma à arc soufflé (cathode froide tubulaire)	32
Figure 21 : Isothermes et isovitesses d'un jet de plasma d'arc soufflé argon-hydrogène ($Ar=45$ L/min, $H_2=15$ L/min, Tuyère de 7 mm, 600 A) s'écoulant dans l'air à la pression atmosphérique (résultats issus de l'étude numérique présentée au Chapitre III)	37
Figure 22 : Variation avec la température de la viscosité dynamique des gaz purs [247].....	38
Figure 23 : Variation avec la température de la densité des gaz purs [247]	38
Figure 24 : Variation avec la température de l'enthalpie des gaz purs [247]	39

Figure 25 : Développement de la turbulence et pompage de l'air ambiant [248].....	39
Figure 26 : Variation de la conductivité thermique des gaz purs en fonction de la température [247].....	40
Figure 27 : Sciure de silicium issue de la découpe diamant avant séchage.....	47
Figure 28 : Sciure de silicium (I1-0) après séchage	47
Figure 29 : Sciure de silicium compactée (SiP3-0)	47
Figure 30 : Sciure de silicium issue de la découpe slurry en vrac (RH3-0).....	47
Figure 31 : Poudre de concassage en vrac (FE1-0)	47
Figure 32 : Taille des particules de la sciure I1-0 avant et après ultrasons	48
Figure 33 : Mesure des tailles de particules des sciures de silicium par granulométrie laser (après dispersion aux ultrasons).....	48
Figure 34 : Image MEB d'un agglomérat de la sciure I1-0 (x1277)	49
Figure 35 : Image MEB de particules ou agrégats de la sciure I1-0 (x3500)	49
Figure 36 : Image MEB de grains de la sciure I1-0 (x50000)	49
Figure 37 : Image MEB de grains de la sciure I1-0 (x20000)	49
Figure 38 : Image MEB de la sciure I2-0 (x319)	50
Figure 39 : Image MEB de la sciure RH3-0 (x960)	50
Figure 40 : Image MEB de la poudre de concassage (x160)	50
Figure 41 : Image MEB de la poudre de concassage (x2500)	50
Figure 42 : Diagramme de l'analyse aux rayons X de la poudre IN1-0	52
Figure 43 : Spectre infrarouge des sciures « diamant » et « slurry »	53
Figure 44 : Image MEB de la surface d'un grain de silicium issu de la sciure I1-0	53
Figure 45 : Analyse EDS de la surface d'une particule issue de la sciure I1-0.....	53
Figure 46 : Composition à l'équilibre pour le mélange A sous air.....	59
Figure 47 : Composition à l'équilibre du mélange A sous argon-hydrogène.....	60
Figure 48 : Nombres de moles des espèces « produites » et « consommées » pour le mélange A dans une atmosphère d'argon-hydrogène.....	61
Figure 49 : Influence de la stoechiométrie C/SiO ₂ sur le taux de silicium	62
Figure 50 : Influence de la stoechiométrie C/SiO ₂ sur la volatilisation de la silice.....	62
Figure 51 : Influence de la stoechiométrie C/SiO ₂ sur l'oxydation du carbone	62
Figure 52 : Influence de la stoechiométrie C/SiO ₂ sur l'oxydation de l'hydrogène	62

Figure 53 : Composition à l'équilibre pour le mélange E (sans fer) en atmosphère d'argon-hydrogène	63
Figure 54 : Nombre de moles des espèces « consommées » et « produites » pour le mélange E (sans fer) en atmosphère argon-hydrogène	64
Figure 55 : Nombre de moles des espèces « consommées » et « produites » pour le mélange F (avec fer) en atmosphère argon-hydrogène	64
Figure 56 : Taux de réduction de la silice par carbothermie en fonction de l'origine de la sciure	65
Figure 57 : Volatilisation de la silice en fonction de l'origine de la sciure	65
Figure 58 : Variation de la pureté du silicium avec la température à partir des calculs thermodynamiques.....	65
Figure 59 : Composition à l'équilibre pour la sciure diamant en atmosphère de méthane (0,001 kmol)	66
Figure 60 : Variation du nombre de moles de CO et SiO produit en fonction de la température, sous atmosphère de méthane, pour deux quantités initiales de méthane (0,001 et 0,1 kmol)	66
Figure 61 : Nombre de moles des espèces « consommées » et « produites » sous atmosphère de méthane	67
Figure 62 : Variation de la pureté du silicium avec la température	67
Figure 63 : Jet de plasma confiné sortant du prolongateur	70
Figure 64 : Prolongateur en graphite	70
Figure 65 : Silicium liquide dans le creuset.....	70
Figure 66 : Procédé sans le prolongateur en graphite	71
Figure 67 : Procédé avec le prolongateur en graphite	71
Figure 68 : Torche à plasma d'arc non transféré à cathode chaude	71
Figure 69 : Jeu d'électrodes : l'anode en haut et la cathode en bas.....	71
Figure 70 : Variation de la tension d'arc et de l'enthalpie massique en fonction du courant d'arc, pour différentes compositions et débit du gaz plasmagène (diamètre de tuyère : 8 mm)	72
Figure 71 : Logigramme présentant la stratégie expérimentale	76
Figure 72 : Coupure et réamorçage du pied d'arc avec émission de bouffées de plasma [278]	82
Figure 73 : Variation de la capacité thermique du graphite avec la température [295]	86
Figure 74 : Schéma du domaine de calcul.....	88

Figure 75 : Maillage 2D axisymétrique du domaine de calcul sans prolongateur (~10 000 mailles).....	89
Figure 76 : Maillage 2D axisymétrique du domaine d'étude avec prolongateur (~60 000 mailles)	89
Figure 77 : Schéma explicatif du modèle simplifié de la formation du plasma.....	90
Figure 78 : Injection axiale et injection radiale de la poudre dans le jet de plasma	93
Figure 79 : Champ de température et de vitesse d'un jet de plasma argon-hydrogène s'écoulant à l'air libre (45 (Ar)-15 (H ₂) NI/min, 600 A, tuyère de 8 mm).....	100
Figure 80 : Variation de la température de l'écoulement le long de l'axe du jet pour différents modèles de turbulence. Comparaison avec l'expérience (plasma Ar-H ₂ , 60 NI/min, 25% d'hydrogène, tuyère de 7 mm).....	102
Figure 81 : Variation de la vitesse de l'écoulement le long de l'axe du jet pour différents modèles de turbulence. Comparaison avec l'expérience (plasma Ar-H ₂ , 60 NI/min, 25% d'hydrogène, tuyère de 7 mm).....	102
Figure 82 : Schéma explicatif de la localisation des points de mesures et des zones de calcul en écoulement confiné	103
Figure 83 : Influence de l'effet de raréfaction sur la vaporisation des particules de silicium	105
Figure 84 : Fraction vaporisée pour des particules de silicium de 5 µm injectées suivant l'axe du jet, en 2D et en 3D (plasma Ar, 600 A, tuyère de 8 mm).....	105
Figure 85 : Configuration expérimentale, paramètres géométriques et valeurs calculées pour estimer les vitesses à proximité du creuset	106
Figure 86 : Variation de l'enthalpie massique du gaz le long de l'axe du jet, en fonction des conditions plasma, à l'air libre (tuyère : 8 mm – débit de gaz : 60 NI/min).....	108
Figure 87 : Variation de la vitesse du gaz selon l'axe du jet en fonction de la composition du gaz, à l'air libre (courant : 600 A, tuyère : 8 mm)	108
Figure 88 : Zone de « traitement efficace » pour le traitement du silicium en fonction des conditions opératoires de la torche (diamètre de tuyère : 8 mm, jet s'écoulant dans l'air ambiant)	109
Figure 89 : Variation de la fraction massique liquide de particules de 5 µm, en fonction du courant d'arc et de la nature du gaz plasmagène pour un jet s'écoulant dans l'air ambiant	109
Figure 90 : Variation de la fraction massique liquide des particules de 50 µm, en fonction du courant d'arc et de la nature du gaz plasmagène, pour un jet s'écoulant dans l'air ambiant	109

Figure 91 : Variation de la fraction massique vaporisée de particules de 5 μm , en fonction du courant d'arc et de la nature du gaz plasmagène pour un jet s'écoulant dans l'air ambiant	110
Figure 92 : Variation de la fraction massique vaporisée des particules de 50 μm , en fonction du courant d'arc et de la nature du gaz plasmagène, pour un jet s'écoulant dans l'air ambiant	110
Figure 93 : Temps de séjour des particules de 5 μm , en fonction du courant d'arc et de la nature du gaz plasmagène, pour un jet s'écoulant l'air ambiant	110
Figure 94 : Variation des vitesses de particules (5 μm) selon l'axe du jet, en fonction du courant d'arc et de la nature du gaz plasmagène, pour un jet s'écoulant dans l'air ambiant	110
Figure 95 : Variation de la fraction massique vaporisée de particules de 50 μm le long de l'axe du jet, pour un mélange Ar-H ₂ et de l'argon pur avec la même enthalpie massique (jet de plasma s'écoulant dans l'air ambiant)	111
Figure 96 : Variation de la température du gaz suivant l'axe du jet en fonction du diamètre de tuyère (plasma ArH ₂ - 44 NI/min – 600 A) pour un jet s'écoulant dans l'air ambiant	111
Figure 97 : Variation de la fraction massique liquide des particules injectées suivant l'axe du jet, en fonction du diamètre de la tuyère (plasma d'argon – 600 A – jet s'écoulant dans l'air ambiant)	112
Figure 98 : Variation de la fraction massique vaporisée des particules injectées suivant l'axe du jet, en fonction du diamètre de la tuyère (plasma d'argon – 600 A – jet s'écoulant dans l'air ambiant)	112
Figure 99 : Variation des vitesses des particules suivant l'axe du jet pour une particule de 50 μm , en fonction du diamètre de la tuyère (plasma d'argon – 600 A – jet s'écoulant dans l'air ambiant)	112
Figure 100 : Variation de la température rencontrée par les particules et du temps de séjour pour une particule de 50 μm , en fonction du diamètre de la tuyère (plasma d'argon – 600 A – jet s'écoulant dans l'air ambiant)	112
Figure 101 : Champ de température de l'écoulement plasma dans une atmosphère d'air (à gauche) et d'argon (à droite) - échelle en Kelvins	113
Figure 102 : Variation de la fraction volumique en air résiduel suivant l'axe du jet, en fonction de la nature du gaz plasmagène, (atmosphère d'argon/ diamètre de tuyère : 8 mm - 600 A - 60 NI/min)	114
Figure 103 : Variation de la fraction volumique en air résiduel suivant l'axe du jet, en fonction du diamètre de tuyère (atmosphère et plasma Ar-H ₂ - 600 A – 44 NI/min)	114
Figure 104 : Paramètres géométriques du système « torche-prolongateur-creuset »	115

Figure 105 : Champ de température de l'écoulement, avec et sans prolongateur (échelle en Kelvins)	116
Figure 106 : Variation de la température suivant l'axe du jet en fonction de la configuration expérimentale.....	116
Figure 107 : Zone de « traitement efficace » du silicium en fonction de la configuration expérimentale.....	116
Figure 108 : Variation de l'intensité turbulente selon l'axe du jet, en fonction de la configuration expérimentale.....	117
Figure 109 : Variation de la fraction volumique en air résiduel selon l'axe du jet, en fonction de la configuration expérimentale.....	117
Figure 110 : Flux de chaleur apporté par le jet de plasma à la paroi supérieure du creuset	118
Figure 111 : Zone de calcul du flux thermique apporté par le jet de plasma aux parois du creuset	118
Figure 112 : Variation de la fraction massique fondue de particules de 5 et 50 μm , avec ou sans confinement par un prolongateur	118
Figure 113 : Variation de la fraction massique vaporisée de particules de 5 et 50 μm , avec ou sans confinement par un prolongateur	118
Figure 114 : Temps de séjour de particules de 5 et 50 μm , avec ou sans confinement	119
Figure 115 : Vecteurs vitesses près de la sortie de torche (avec prolongateur) (échelle en m/s)	120
Figure 116 : Pression dans l'espace entre le prolongateur et la sortie de torche, avec ou sans prolongateur	120
Figure 117 : Répartition de l'air dans l'écoulement, en fonction de la distance entre le prolongateur et la torche (échelle en fraction volumique d'air)	120
Figure 118 : Champ de température dans l'écoulement, en fonction de la distance entre le prolongateur et la sortie de torche (échelle en Kelvin)	120
Figure 119 : Variation de la température du jet suivant l'axe, en fonction de la distance d_{p-t} (distance entre l'entrée du prolongateur et la sortie de torche)	121
Figure 120 : Variation de la vitesse axiale (V_a) à 5 mm du creuset en fonction des conditions plasma (600 A – diamètre de tuyère : 8 mm).....	122
Figure 121 : Variation de la vitesse radiale (V_r) près du creuset ($x=0$) en fonction des conditions plasma (600 A – diamètre de tuyère : 8 mm).....	122
Figure 122 : Corrélation entre les résultats numériques de la vitesse radiale du gaz au niveau du creuset et les valeurs prédites par la relation (72)	123

Figure 123 : Corrélation entre les résultats numériques et les valeurs de la température du creuset déduites avec la relation (73)	126
Figure 124 : Influence de la durée de pré-oxydation sur la teneur en oxygène de la poudre TE1-0	130
Figure 125 : Montage expérimental	132
Figure 126 : Schéma du procédé de traitement des déchets de silicium	132
Figure 127 : Distributeur à bol vibrant.....	132
Figure 128 : Bol vibrant et entonnoir de sortie	132
Figure 129 : Schéma des distributeurs de poudre par lit fluidisé.....	133
Figure 130 : Distributeur à racleur tournant	133
Figure 131 : Injection de la poudre en interne ou en externe à la torche.....	134
Figure 132 : Système de collecte en vol des particules après traitement dans le jet de plasma	135
Figure 133 : Procédé de purification de silicium	136
Figure 134 : Caractéristiques géométriques de la configuration expérimentale	136
Figure 135 : Procédé de purification de la sciure (sans prolongateur)	136
Figure 136 : Influence de la teneur initiale de la poudre en oxygène sur sa teneur finale ...	139
Figure 137 : Influence de la teneur initiale de la poudre en oxygène sur le taux de désoxydation	139
Figure 138 : Influence de l'enthalpie spécifique du plasma sur le taux de désoxydation de la poudre après traitement plasma	140
Figure 139 : Influence du pourcentage d'hydrogène sur le taux de désoxydation de la poudre après traitement plasma	140
Figure 140 : Influence du pourcentage d'hydrogène sur les vitesses du jet de plasma en sortie de torche	141
Figure 141 : Morphologie des poudres traitées à l'argon (à gauche) et à l'argon-hydrogène (à droite).....	142
Figure 142 : Influence du diamètre de la tuyère sur le taux de désoxydation après traitement plasma	143
Figure 143 : Comparaison des teneurs de la poudre en oxygène selon les conditions expérimentales (poudre de silicium pré-oxydée 3 heures à 1200°C)	144
Figure 144 : Section d'une particule de silicium pré-oxydée pendant 6 heures observée au MEB (mode rétrodiffusé)	145

Figure 145 : Section d'une particule de silicium traitée par plasma observée au MEB (mode rétrodiffusé)	145
Figure 146 : Analyse EDS de la couche d'oxyde avant traitement.....	145
Figure 147 : Analyse EDS de la particule de silicium cristallin après traitement.....	145
Figure 148 : Distribution granulométrique des poudres, avant et après traitement plasma .	146
Figure 149 : Influence de la vitesse du jet de plasma (relation (79)) en sortie de torche sur le taux de désoxydation des particules.....	146
Figure 150 : Influence du débit de gaz porteur sur le flux lumineux émis par les particules dans le panache du jet de plasma (courant d'arc : 600 A, injection interne de la poudre, sans prolongateur).....	147
Figure 151 : Particules de sciure collectées en sortie d'injecteur (observation au microscope optique)	148
Figure 152 : Localisation des points de collecte de la poudre traitée	149
Figure 153 : Tailles des particules avant et après traitement plasma (essai A sur le Tableau 30).....	150
Figure 154 : Poudre I1-0 après traitement par plasma (Essai A) – x120.....	151
Figure 155 : Poudre I1-0 après traitement par plasma (Essai A) – x11000	151
Figure 156 : Poudre I1-0 traitée par plasma (Essai B) – x1240.....	151
Figure 157 : Poudre I1-0 traitée par plasma et collectée dans les zones froides (Essai A) – x2500	151
Figure 158 : Poudre I1-0 traitée par plasma et collectée dans les zones froides du réacteur (Essai A) – x150000	152
Figure 159 : Poudre de concassage (FE1-0) traitée par plasma (x100).....	152
Figure 160 : Poudre RH3-0 traitée par plasma (x240)	152
Figure 161 : Sciure de silicium compactée avant traitement (SIP3-0)	154
Figure 162 : Pépite de silicium après traitement plasma pendant 5 minutes (7,8 g).....	154
Figure 163 : Pépite de silicium après traitement de 10 minutes (5,9 g) en plasma.....	155
Figure 164 : Pépite de silicium après chauffage de 30 minutes à 1450°C dans un four (10,5 g)	155
Figure 165 : Poudre de silicium avant traitement plasma (FE1-0).....	156
Figure 166 : Lingot de silicium après traitement plasma	156
Figure 167 : Sciure I1-0 traitée par plasma avec injection de méthane.....	161
Figure 168 : Analyses aux rayons X de la sciure traitée (I1-0) avec l'injection de méthane	161

Figure 169 : Bilan des entrants et sortants (matière et énergie) du procédé	162
Figure 170 : Résidus issus du film ruisselant de silicium sur les parois internes du prolongateur	163
Figure 171 : Goutte de silicium tombant dans le creuset	163
Figure 172 : Traitement de la sciure dans le procédé plasma (1)	164
Figure 173 : Mécanismes de purification de la sciure lors du procédé plasma (2)	164
Figure 174 : Image MEB en coupe de la surface du lingot exposée au plasma (x100)	165
Figure 175 : Répartition des éléments à la surface du lingot exposée au plasma mesurée par EDS.....	165
Figure 176 : Combinaison de procédés pour produire du silicium de haute pureté	167
Figure 177 : Influence du raffinement du maillage sur la variation de la température de l'écoulement suivant l'axe de la torche (Air libre)	XIII
Figure 178 : Influence du raffinement du maillage sur la variation de la vitesse de l'écoulement suivant l'axe de la torche (Air libre).....	XIII
Figure 179 : Influence du raffinement du maillage sur la variation de la température de l'écoulement suivant l'axe de la torche (Ecoulement confiné)	XIII
Figure 180 : Influence du raffinement du maillage sur la variation de la vitesse de l'écoulement suivant l'axe de la torche (Ecoulement confiné).....	XIII
Figure 181 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour les températures d'écoulement (k-Omega SST Low-Re)	XIV
Figure 182 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour les vitesses d'écoulement (k-Omega SST Low-Re)	XIV
Figure 183 : Evolution de la température du gaz suivant l'axe du jet à iso-enthalpie pour les deux technologies de torche.....	XIX
Figure 184 : Evolution de la vitesse du gaz suivant l'axe du jet à iso-enthalpie pour les deux technologies de torche	XIX
Figure 185 : Zone de réaction du silicium pour les deux technologies de torche, à iso-enthalpie	XIX
Figure 186 : Evolution de l'énergie cinétique turbulente k dans l'axe de torche à iso-enthalpie pour les deux types de torche.....	XIX
Figure 187 : Evolution de la fraction massique liquide de particules suivant l'axe du jet, à iso-enthalpie pour deux types de torche (air libre)	XX
Figure 188 : Evolutions des vitesses de particules, suivant l'axe du jet, à iso-enthalpie pour deux types de torche (air libre)	XX

Figure 189 : Evolution de la température du gaz suivant l'axe du jet, à iso-puissance pour les deux technologies de torche.....	XX
Figure 190 : Evolution de la vitesse du gaz suivant l'axe du jet, à iso-puissance pour les deux technologies de torche	XX
Figure 191 : Fraction massique liquide des particules à iso-puissance pour deux types de torche (air libre)	XXI
Figure 192 : Vitesses des particules à iso-puissance pour deux types de torche (air libre).....	XXI

Table des tableaux

Tableau 1 : Répartition du nombre de modules en fonction de la technologie de cellules en 2011 (Source : Hespul, d'après Photon International 2012).....	9
Tableau 2 : Familles de silicium utilisée pour les cellules photovoltaïques [24][27].....	11
Tableau 3 : Tentative de définition d'un silicium de grade solaire – tolérances en impuretés	11
Tableau 4 : Propriétés physiques et thermiques du silicium	25
Tableau 5 : Comparaison des technologies de torche inductive et des torches à arc non-transféré.....	32
Tableau 6 : Résumé des résultats des essais de réduction de silice par plasma présentés dans la littérature	35
Tableau 7 : Influence des paramètres opératoires sur l'écoulement plasma et sur le traitement des particules	37
Tableau 8 : Les déchets de silicium utilisés dans cette étude.....	46
Tableau 9 : Bilan des compositions élémentaires des sciures de l'étude.....	51
Tableau 10 : Effet d'un traitement à l'acide nitrique sur les impuretés de la sciure	51
Tableau 11 : Résultats de l'analyse semi-quantitative pour la poudre I1-0 (analyse XPS)	52
Tableau 12 : Composition molaire et massique de poudres caractéristiques de l'étude.....	54
Tableau 13 : Calculs thermodynamiques réalisés.....	56
Tableau 14 : Les différents mélanges Si-SiO ₂ -C considérés dans les calculs.....	57
Tableau 15 : Propriétés du graphite [295].....	86
Tableau 16 : Un exemple de conditions opératoires de la torche et conditions aux limites pour un calcul avec prolongateur et creuset	92
Tableau 17 : Propriétés du silicium utilisées dans le modèle	93
Tableau 18 : Expressions du coefficient de traînée C _d en fonction du régime d'écoulement.	96
Tableau 19 : Influence des paramètres de modélisation (température d'entrée des gaz sur la frontière libre, présence ou non du modèle de rayonnement, coefficient d'émissivité du graphite) et comparaison avec l'expérience dans le cas d'un jet de plasma confiné par un prolongateur, en présence d'un creuset et en atmosphère contrôlée.....	103
Tableau 20 : Conditions opératoires de la torche utilisées pour cette étude	107
Tableau 21 : Conditions opératoires considérées pour le modèle et vitesses radiales calculées	122
Tableau 22 : Influence des conditions plasma sur la température moyenne du creuset	124

Tableau 23 : Influence de la configuration expérimentale sur la température moyenne du creuset	125
Tableau 24 : Résumé de l'influence de certains paramètres opératoires ou géométriques sur la vitesse du gaz au voisinage du creuset et sur la température du creuset.	127
Tableau 25 : Performances des distributeurs de poudre pour la sciure I1-0	134
Tableau 26 : Essais réalisés avec la poudre de silicium commerciale oxydée avant son traitement en plasma.....	138
Tableau 27 : Essais réalisés avec une poudre de silicium pré-oxydée et différentes conditions plasma (diamètre de tuyère : 8 mm)	139
Tableau 28 : Principaux résultats des essais réalisés avec une poudre pré-oxydée pour différents diamètres de tuyère	142
Tableau 29 : Principaux résultats des essais réalisés avec une poudre pré-oxydée pour différents atmosphères de traitement et positions d'injection de la poudre	143
Tableau 30 : Résultats des analyses chimiques de différents déchets de silicium après leur traitement plasma.....	148
Tableau 31 : Analyse semi-quantitative (XPS) de l'extrême surface de la poudre I1-0 avant et après traitement plasma (XPS).....	149
Tableau 32 : Résultats de l'étude du deuxième étage du procédé.....	153
Tableau 33 : Influence des étapes du procédé sur la désoxydation de la poudre de silicium	156
Tableau 34 : Analyses chimiques avant et après traitement de différents déchets de silicium	157
Tableau 35 : Comparaison des performances du procédé pour les différentes poudres testées en plasma.....	158
Tableau 36 : Influence des conditions opératoires sur le traitement plasma de la poudre FE1-0.....	159
Tableau 37 : Comparaison des résultats du traitement de la poudre I1-0 avec ou sans injection de méthane	161
Tableau 38 : Caractéristiques des différentes qualités de maillage utilisées.....	XII
Tableau 39 : Influence du modèle de turbulence sur la corrélation entre les mesures expérimentales et les valeurs de température et vitesses du gaz	XV
Tableau 40 : Mesures expérimentales de températures de jet de plasma	XV
Tableau 41 : Mesures expérimentales de vitesses de jet de plasma	XVI
Tableau 42 : Cas modélisés pour l'étude numérique	XVIII

Table des annexes

ANNEXE 1. DESCRIPTION BREVE DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

PHYSICO-CHIMIQUE DE LA MATIERE..... II

ANNEXE 1.1. CARACTERISATION DE POUDRE..... II

ANNEXE 1.2. ETUDE DE LA MORPHOLOGIE.....III

ANNEXE 1.3. ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUEIII

ANNEXE 1.4. ETUDE DE LA CRISTALLINITE ET DES LIAISONS CHIMIQUES..... IV

ANNEXE 2. SPECTRE XPS POUR LA SCIURE I1-0, AVANT ET APRES TRAITEMENT

PLASMA..... VI

ANNEXE 3. DESCRIPTION DES MODELES DE TURBULENCE VII

ANNEXE 3.1. LE MODELE K-E..... VII

ANNEXE 3.2. LE MODELE K- Ω VIII

ANNEXE 4. CALCUL DU FLUX DE VAPEUR ET CORRECTION DES TEMPERATURE ET

DIAMETRE DE PARTICULES IX

ANNEXE 5. INFLUENCE DE LA QUALITE DU MAILLAGE..... XII

ANNEXE 6. COMPARAISON STATISTIQUE DES MESURES EXPERIMENTALES DES

DIAGNOSTICS DE JET DE PLASMA ET DES RESULTATS NUMERIQUES.....XIV

ANNEXE 7. COMPARAISON NUMERIQUE DES TECHNOLOGIES A CATHODE CHAUDE

ET A CATHODE FROIDEXVII

Annexe 1. Description brève des techniques de caractérisation physico-chimique de la matière

Annexe 1.1. Caractérisation de poudre

➤ Mesures des tailles de particules par granulométrie laser: Elle est basée sur la diffraction de la lumière, la granulométrie laser (marque HORIBA, modèle LA-950) permet la mesure de la taille des particules à partir de quelques dizaines de nanomètres. La diffraction du faisceau laser incident sur les particules dispersées en suspension détermine les distributions de taille en mesurant l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction, qui sont fonction de la taille des particules (théorie Fraunhofer valable pour des particules supérieures à 50 µm). L'angle de diffraction est d'autant plus grand que la particule est petite. Les particules sont considérées comme sphériques, opaques, avec des diamètres supérieurs à la longueur d'onde du laser et suffisamment éloignées les unes des autres. Pour des particules inférieures à 50 µm, la diffusion et la réflexion du faisceau laser sont également considérées ; la propagation de la lumière entraîne une variation de l'indice de réfraction du milieu de propagation. A partir des propriétés optiques des particules et du milieu de dispersion et à partir des variations de la direction de propagation, la distribution granulométrique est déduite (théorie de Mie).

➤ Mesure de la surface spécifique par méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) : après le dégazage des molécules adsorbées sur l'échantillon à analyser, l'adsorption physique d'une mono couche de molécules de gaz inerte, dont la quantité injectée est estimée, à la surface d'un échantillon permet la mesure de la surface spécifique. La marque de l'appareil utilisé est la suivante : Micromeritics / Modèle : ASAP 2020.

➤ Mesure de la densité à l'aide d'un pycnomètre à Hélium : Uniquement limité aux échantillons dont la porosité est ouverte, le principe de cette technique est basé sur l'injection d'un gaz à une certaine pression (P_1) dans une enceinte de référence (volume V_1) suivi d'une détente de ce gaz dans l'enceinte contenant l'échantillon (volume V_0). La mesure de la pression (P_2) dans celle-ci permet de déduire le volume de l'échantillon (V_E), en appliquant la loi de Mariotte :

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 (V_0 + V_1 - V_E), \text{ avec } V_E = V_0 - V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

Annexe 1.2. Etude de la morphologie

L'étude de la morphologie des échantillons a été réalisée soit par microscopie optique ou soit plus généralement, par microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais)

La microscopie électronique à balayage (MEB XL-30, Phillips) est une technique permettant l'observation de la surface d'un échantillon, à partir du balayage d'un faisceau d'électrons sur celle-ci. La surface à analyser réémet certaines « particules » qui sont collectées par des détecteurs et qui permettent de reconstruire l'image de la surface.

Par exemple, lorsque les électrons incidents cèdent de l'énergie à un électron faiblement lié de la bande de conduction d'un atome de la surface, celui-ci est éjecté puis collecté à l'aide d'une différence de potentiel: ces électrons de faible énergie (de l'ordre de 50 eV) sont appelés « électrons secondaires ». Sensibles aux variations de la surface de l'échantillon, la topographie de l'échantillon pourra être retranscrite en fonction du nombre d'électrons collectés.

En revanche, l'interaction « quasi élastique » des électrons incidents avec des noyaux d'atomes de la surface à analyser provoque la réémission de ces électrons dans une direction proche de leur direction d'origine. De forte énergie (jusqu'à 30 KeV), ces électrons appelés « électrons secondaires » sont sensibles à la composition chimique des atomes de la surface de l'échantillon. En effet, la réémission d'électrons rétrodiffusés sera d'autant plus importante que les atomes sont lourds (grand numéro atomique). Ce phénomène permet d'obtenir un contraste de phase sur l'image reconstituée à partir des électrons rétrodiffusés.

Enfin, l'impact d'un électron incident de haute énergie peut ioniser un atome de la surface observée. Lors de la désexcitation des atomes, il y a émission de rayons X dont l'énergie dépend de la nature chimique de l'atome de la surface. En analysant le spectre des rayons X par sélection d'énergie (EDS pour « energy dispersive spectroscopy »), la composition élémentaire de l'échantillon est connue.

Quant à la microscopie optique, c'est un moyen d'observation permettant d'agrandir une image de l'échantillon observé, à l'aide d'un système optique à lentilles constitué d'un objectif et d'un oculaire.

Annexe 1.3. Analyse de la composition chimique

➤ Analyse de la teneur en oxygène : elle est déterminée par un analyseur élémentaire en oxygène (EMGA 620 W de marque HORIBA) dont la gamme de mesure est comprise entre 0,2 et 54%massique. La fusion d'un échantillon dans un four sous hélium (He) extrait l'oxygène par combinaison avec le graphite du creuset porté à haute température (de

l'ordre de 2500-2800°C). La quantité de CO produite par l'oxydation du carbone est mesurée par une cellule infrarouge non dispersive.

➤ Analyse de la teneur en carbone : Elle est quantifiée par un analyseur élémentaire en carbone (EMIA 321V de marque HORIBA) avec une gamme de mesure comprise entre 0,1 et 100%massique. La combustion totale du carbone sous un flux d'oxygène à 1050°C produit du dioxyde de carbone dont la teneur est estimée par un détecteur à conductibilité thermique.

➤ Analyse des impuretés métalliques par ICP : Les teneurs en impuretés métalliques (Ni, Fe, Cu, Al) sont déterminées par spectrométrie par torche à plasma (ICP-OES), basée sur l'ionisation de l'échantillon lors de son injection dans un plasma d'argon. Lorsque les atomes excités reviennent à l'état fondamental, il y a émission d'un photon dont l'énergie (ou la longueur d'onde), analysé par des monochromateurs, est caractéristique de l'élément ionisé ; l'intensité du rayonnement est alors proportionnelle à sa concentration.

➤ Analyses des teneurs en éléments dopants : Les teneurs en éléments dopants (Bore, Phosphore) sont mesurées par spectrométrie de décharge lumineuse (GDMS) basée sur la pulvérisation cathodique de l'échantillon. A partir de l'excitation des atomes, les espèces sont identifiées à l'aide d'un spectromètre de masse.

Annexe 1.4. Etude de la cristallinité et des liaisons chimiques

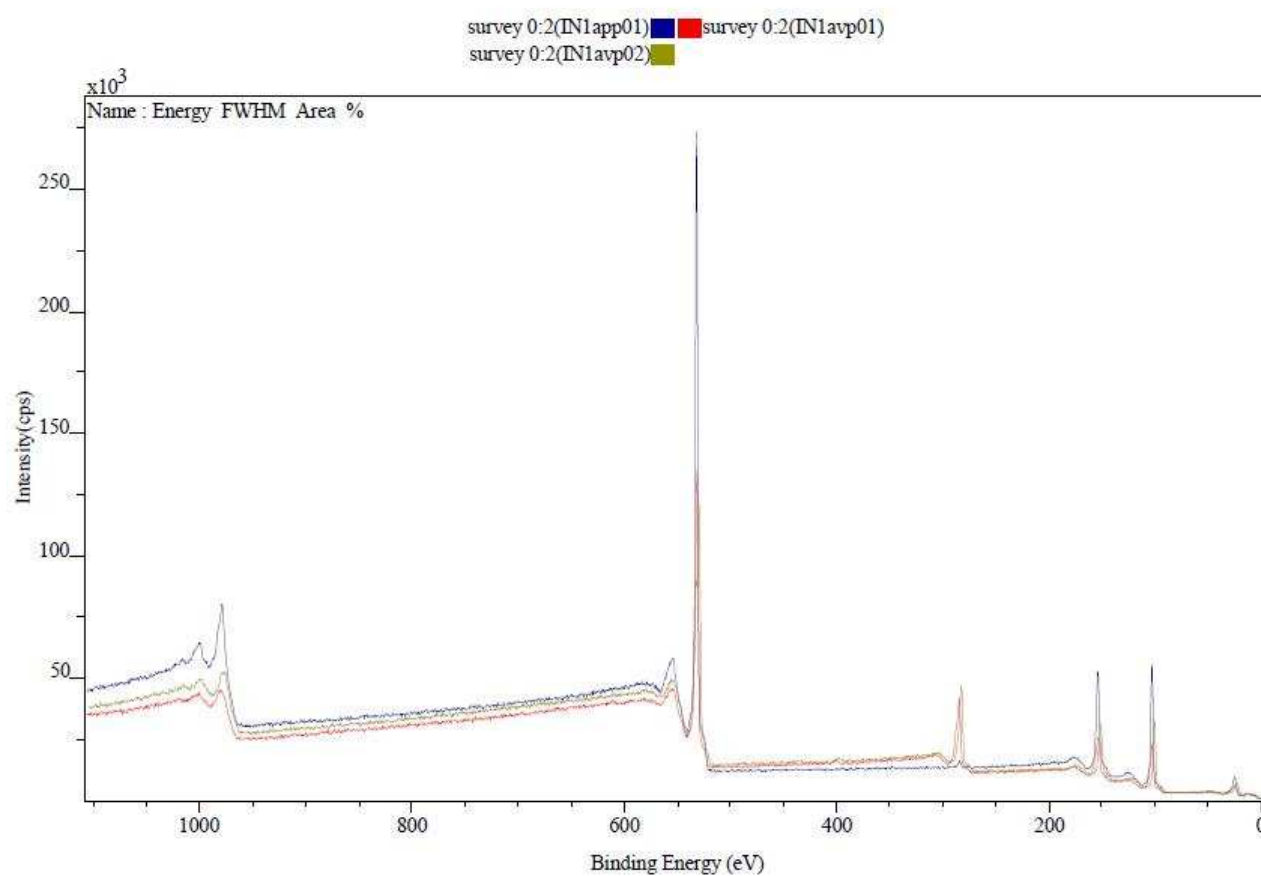
➤ Analyse aux rayons X pour la caractérisation de matériaux cristallins : elle est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle dans une direction donnée par un cristal. Cette direction est une caractéristique d'une famille des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou **loi de Bragg** est réalisée : $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$ avec λ la longueur d'onde du faisceau incident, d la distance entre deux plans réticulaires et θ l'angle d'incidence des rayons X.

➤ Spectrométrie XPS pour la caractérisation des liaisons à l'extrême surface (<10 nm) : L'irradiation du matériau par un faisceau monochromatique de rayons X provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. La mesure de l'énergie cinétique de ces photoélectrons permet d'obtenir un spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée.

➤ Spectroscopie FTIR pour la caractérisation des liaisons chimiques :

L'absorption d'un rayonnement IR par le matériau analysé et la détection des vibrations caractéristiques des fonctions chimiques présentes dans le matériau permettent de déduire la structure moléculaire du matériau.

Annexe 2. Spectre XPS pour la sciure I1-0, avant et après traitement plasma



En rouge : avant plasma / En bleu : après plasma / En marron-jaune : avant plasma

Annexe 3. Description des modèles de turbulence

Annexe 3.1. Le modèle k-ε

Pour simuler les écoulements turbulents, le modèle k-epsilon est basé sur la résolution de deux équations semi-empiriques pour estimer deux variables traduisant la turbulence d'un fluide. La première variable correspond à l'énergie cinétique de turbulence appelé « k » et la seconde est le taux de dissipation de la turbulence, appelé « ε », qui détermine l'échelle de la turbulence.

Le modèle k-ε suppose que la viscosité cinématique turbulente μ_t est reliée à k et à ε ($\epsilon = dk / dt$) par l'expression suivante [316] :

$$\mu_t = \rho \cdot C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (81)$$

où C_μ est la constante de Prandtl-Kolmogorov (égale à 0,09, [316])

Pour résoudre les deux variables de turbulence, deux équations de transport ont été définies par Launder et Sharma [316] :

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v} \times k) = \text{div} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \times \overrightarrow{\text{grad}} k \right] + G_{k\epsilon} - \rho \epsilon + S_k \quad (82)$$

$$\frac{\partial \rho \epsilon}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v} \times \epsilon) = \text{div} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \times \overrightarrow{\text{grad}} \epsilon \right] + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} G_{k\epsilon} - \rho C_{2\epsilon} \frac{\epsilon^2}{k} + S_\epsilon \quad (83)$$

Gradient de k (ou ε)	Terme de convection de k (ou ε)	Terme de diffusion de k (ou ε)	Production de k (ou ε)	Consommation de k (ou ε)
-------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------	-----------------------------

Où $G_{k\epsilon}$ est le terme de production par cisaillement moyen défini par (84) et (85), et les constantes empiriques, σ_k , σ_ϵ (nombre de Prandtl turbulent), $C_{1\epsilon}$, $C_{2\epsilon}$ ont été déterminées expérimentalement dans le cas d'écoulements turbulents d'air et d'eau [317] et sont égales respectivement à {1,0 ; 1,3 ; 1,44 ; 1,92}.

$$G_{k\epsilon} = \mu_t D \cdot D = \sqrt{D_{ij} \cdot D_{ij}} \quad \text{avec} \quad D_{ij} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (84) \quad \text{et} \quad (85)$$

Le modèle « k- ε » s'applique aux cas où la turbulence est isotrope et où les gradients de pression sont relativement faibles. Dans le cas où les gradients de pression sont très élevés, la production turbulente est alors surestimée. Même si le modèle est simple, robuste et économe en temps de calcul, il n'est pas adapté pour la description de jets circulaires, d'écoulements à faible nombre de Reynolds ou faible intensité turbulente ou des écoulements

avec des zones de transition laminaire-turbulent. Plusieurs variantes à ce modèle, comme k- ϵ RNG [280] ou k- ϵ Realizable [318], ont été proposées pour simuler d'autres types d'écoulement.

Pour la version *RNG*, les coefficients des équations de transport de k et ϵ sont établis analytiquement, en utilisant la théorie statistique de renormalisation [319], plutôt qu'empiriquement (version standard). Un terme de production dans l'équation du taux de dissipation est ajouté afin de mieux maîtriser les phénomènes de diffusion et les échelles de turbulence, ce qui permet de mieux simuler les écoulements à forts gradients de pression et de vitesse.

La modification proposée par Bolot et al. [320] dans l'équation de transport de l'énergie cinétique turbulente du code Fluent a été implémentée. Elle consiste à corriger la vitesse de production de k égale à $\mu_t D^2$ en $\mu_{eff} D^2$, où μ_t et μ_{eff} sont les viscosités dynamiques turbulentes et effectives et D le **tenseur des contraintes**.

Annexe 3.2. Le modèle k- ω

A l'image du modèle k- ϵ , il est également basé sur la résolution de deux équations de transport pour deux propriétés de turbulence : k pour l'énergie cinétique de turbulence et ω pour le taux de dissipation spécifique ($\omega = \epsilon/k$). Proposé par Wilcox [281], la formulation de la viscosité turbulente (équation (86)) simule mieux la production d'énergie turbulente et sa dissipation dans la sous-couche visqueuse. Les écoulements à faible nombre de Reynolds et les zones de transitions de type « laminaire-turbulent » sont ainsi mieux traités.

$$\mu_t = \frac{\rho * \alpha(Re) * k}{\omega} \quad (86)$$

où $\alpha(Re)$ dépend du Reynolds local

La version SST (Shear-Stress Transport) du modèle k- ω , proposée par Menter [282], combine le modèle standard pour les zones proches aux parois et le modèle k- ϵ pour les zones éloignées des parois en utilisant une fonction de transition.

Annexe 4. Calcul du flux de vapeur et correction des température et diamètre de particules

Le flux de vapeur masse est estimé à partir de la relation (87) qui s'exprime en fonction du nombre de Sherwood (Sh), du nombre de Spalding (B_m) et de la diffusivité de la vapeur (D_{vap}).

$$\dot{m} = \pi \cdot d_p \cdot \bar{\rho} \cdot D_{vap}(T_{ref}) \cdot Sh \cdot \ln(1 + B_m) \quad (87)$$

Calcul de la diffusivité de la vapeur
dans le plasma $D_{vap}(T_{ref})$ (m^2/s) avec la relation (88) établie par Themelis [321]

$$D_{vap} (m^2 / s) = 10^{-4} \frac{0.001 \cdot T_{ref}^{1.75}}{(p(Pa) / 101325) (V_{vap}^{1/3} + V_g^{1/3} (T_{ref}))^2} \left(\frac{1}{M_{vap}} + \frac{1}{M_g} \right)^{1/2} \quad (88)$$

Avec V_{vap} et V_g (cm^3/mol) respectivement le volume molaire du matériau vaporisé et du gaz plasmagène, M_{vap} et M_g (g/mol) respectivement la masse molaire du matériau vaporisé et la masse molaire du gaz plasmagène ; P la pression du système en Pa

T_{ref} correspond à la température de référence suivant l'équation (89) pour tenir compte des variations de propriétés physiques et de transport liées à la couche-limite thermique qui entoure les particules.

$$T_{ref} (K) = \frac{2}{3} T_p + \frac{1}{3} T_{\infty} \quad (89)$$

Calcul du nombre de Sherwood Sh^* à T_{ref}
à partir de l'équation (90) corrigé par le nombre de Spalding avec le terme F_m qui s'exprime avec la relation (94)

$$Sh^* = 2 + \frac{Sh_0 - 2}{F_m} \quad (90)$$

$$\text{Avec } Sh_0 = 1 + (1 + Re_p \cdot Sc)^{0.33} \max(1, Re_p^{0.077}) \quad (91)$$

$$\text{Nombre de Reynolds : } Re_p = \bar{\rho} \cdot \Delta V \cdot d_p / \bar{\mu} \quad (92)$$

$$\text{Nombre de Schmidt : } Sc = \frac{\bar{\mu}}{\bar{\rho} \cdot D_{vap}(T_{ref})} \quad (93)$$

$$F_m = (1 + B_m)^{0.7} \frac{\ln(1 + B_m)}{B_m} \quad (94)$$

Calcul du nombre de Spalding

avec l'expression (95) à partir des fractions massiques de vapeur

$$B_m = \frac{Y_{s_ref} - Y_\infty}{1 - Y_{s_ref}} \text{ pour } B_m < 20 \quad (95)$$

Avec Y_∞ la fraction massique de vapeur de la particule dans le gaz plasma (supposé nulle), Y_{s_ref} la fraction massique de vapeur à la surface de la particule calculée avec la température de référence T_{ref} :

$$Y_{s_ref} (K) = \frac{2}{3} Y_s + \frac{1}{3} Y_\infty \quad (96)$$

Avec Y_s la fraction massique de vapeur à la surface exprimée en fonction de sa fraction molaire X_s par :

$$Y_s = \frac{X_s \cdot M_{vap}}{X_s \cdot M_{vap} + (1 - X_s) \cdot M_g} \quad (97)$$

La fraction molaire X_s est calculée avec la loi de Clausius Clapeyron :

$$X_s = \frac{p_{vap}}{p} = \exp \left[\left(\frac{L_{vap} M_{vap}}{R} \right) \left(\frac{1}{T_{ebul}} - \frac{1}{T_p} \right) \right] \quad (98)$$

Avec R la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T_{ebul} la température d'ébullition de la particule et T_p la température de la particule.

Correction de la température pour le calcul du coefficient de transfert thermique

Pour calculer le flux convectif, le coefficient de transfert thermique h ($\text{W/m}^2/\text{K}$), est estimé à partir du nombre de Nusselt (équation (99)):

$$h = Nu \cdot \bar{\kappa} \cdot \frac{1}{d_p} \quad (99)$$

Quant au nombre de Nusselt, il s'exprime à partir de la corrélation (100) :

$$Nu = Nu^* \frac{\ln(1 + B_t)}{B_t} = \frac{h \cdot d_p}{\kappa_g(T_\infty)} \quad (100)$$

$$\text{Avec } Nu^* = 2 + \frac{Nu_0 - 2}{F_t} \text{ et } Nu_0 = 1 + (1 + Re_p \cdot Pr)^{0.33} \max(1, Re_p^{0.077}) \quad (101)$$

$$\text{Avec le nombre de Prandtl : } Pr = \bar{\mu} \cdot \bar{Cp} / \bar{\kappa} \quad (102)$$

$$\text{Avec } F_t = (1 + B_t)^{0.7} \frac{\ln(1 + B_t)}{B_t} \quad (103)$$

$$\text{Avec } B_t = Cp_{vap}(T_\infty - T_p) / (L_{vap} + \dot{Q}_f / \dot{m}) \quad (104)$$

D'une part, le coefficient de convection h est calculé à partir du nombre B_t (équation (100)) lui-même dépendant de \dot{Q}_f (équation (104)). D'autre part, le coefficient h est fonction du terme \dot{Q}_f (équation (67)). Il faut donc itérer d'abord sur le terme B_t , avec l'expression (105), jusqu'à convergence :

$$B_t = (1 + B_m)^\phi - 1 \quad (105)$$

$$\text{Avec } \Phi = \left(\frac{Cp_{vap}(T_{ref})}{Cp} \right) * \left(\frac{Sh^*}{Nu^*} \right) * \frac{1}{Le} \quad (106)$$

$$\text{Avec le nombre de Lewis : } Le = \frac{\bar{\kappa}}{\bar{\rho} \cdot D_{vap} \cdot \bar{Cp}} \quad (107)$$

Correction du diamètre

La variation de masse de la particule en fonction du temps correspond est égale au flux massique de vapeur formé autour de la particule :

$$\frac{dm_p}{dt} = -\dot{m} \quad (108)$$

Pour la correction du diamètre, l'équation (109) peut être déduite à partir de l'expression du flux de vapeur (équation (87)).

$$d_p^2)_{t+\Delta t} = d_p^2)_{t} - 4 \cdot \Delta t \cdot \frac{\rho_g(T_{ref})}{\rho_p} D_{vap}(T_{ref}) Sh^* \ln(1 + B_m) \quad (109)$$

Avec ρ_p la masse volumique de la particule

Annexe 5. Influence de la qualité du maillage

Pour un écoulement libre (Figure 177, Figure 178) et un écoulement confiné (Figure 179, Figure 180), les variations de la température et de la vitesse du gaz le long de l'axe du jet ont été comparées pour trois raffinements de maillage différents dont les caractéristiques sont précisées sur le Tableau 38. L'objectif est de définir à partir de quelle densité de mailles, celui-ci n'influence pas les résultats numériques.

Dans cette partie, les conditions opératoires pour la torche à plasma et les paramètres numériques sont identiques :

- A l'air libre : plasma Ar-H₂ (45-15 NI/min), 600 A, tuyère de 7 mm, modèle de turbulence en k-ε Omega SST, maillage 2D axisymétrique.
- Écoulement confiné : plasma Ar-H₂ (33-10 NI/min), 600 A, tuyère de 8 mm, modèle de turbulence en k-ε Omega SST, maillage 2D axisymétrique.

Les variations de la température et de la vitesse dans l'axe de la torche indiquent qu'à partir d'une qualité dite « moyenne » de maillage, l'influence du maillage est négligeable pour un écoulement libre et pour un écoulement confiné.

	Écoulement libre			Écoulement confiné		
	<i>Fin</i>	<i>Moyen</i>	<i>Large</i>	<i>Fin</i>	<i>Moyen</i>	<i>Large</i>
Aire min (mm ²)	0,2	0,3	0,5	0,2	0,3	0,5
Aire max (mm ²)	10	10	10	8	20	40
Nombre de mailles sur l'axe x	157	142	142	273	251	217
Nombres de mailles sur l'axe y	78	68	62	121	100	84
Nombre de mailles (total)	9600	7000	5300	30300	19500	13400

Tableau 38 : Caractéristiques des différentes qualités de maillage utilisées

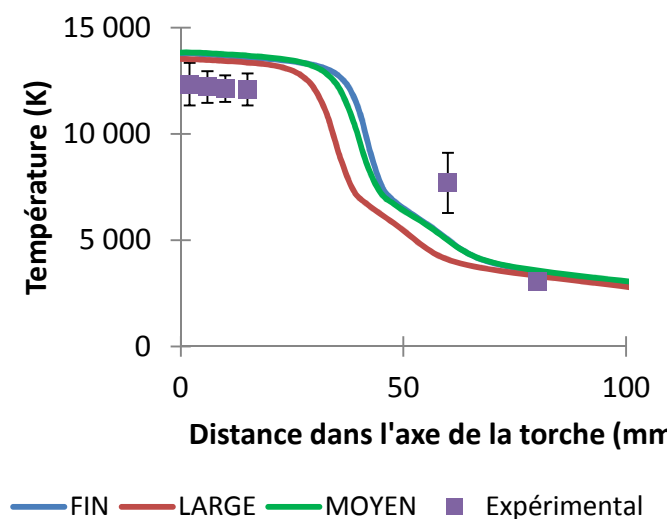


Figure 177 : Influence du raffinement du maillage sur la variation de la température de l'écoulement suivant l'axe de la torche (Air libre)

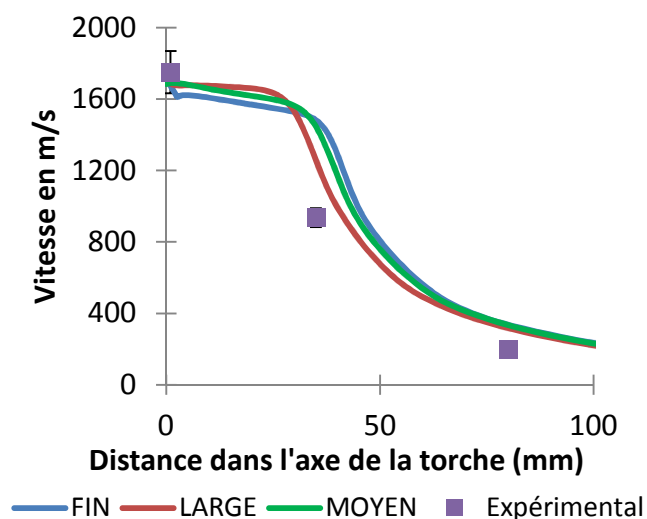


Figure 178 : Influence du raffinement du maillage sur la variation de la vitesse de l'écoulement suivant l'axe de la torche (Air libre)

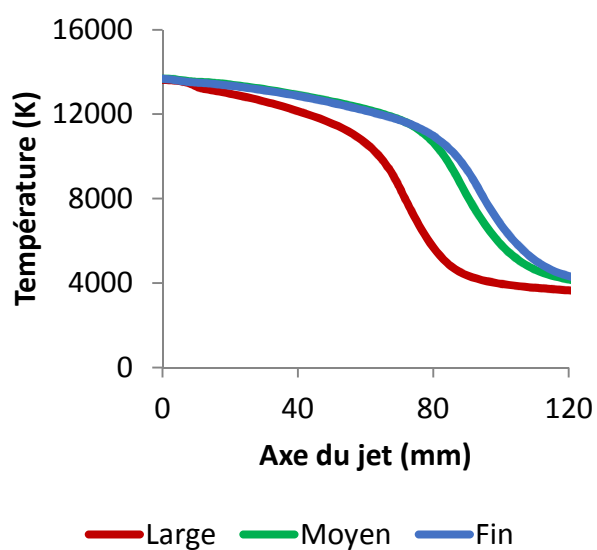


Figure 179 : Influence du raffinement du maillage sur la variation de la température de l'écoulement suivant l'axe de la torche (Ecoulement confiné)

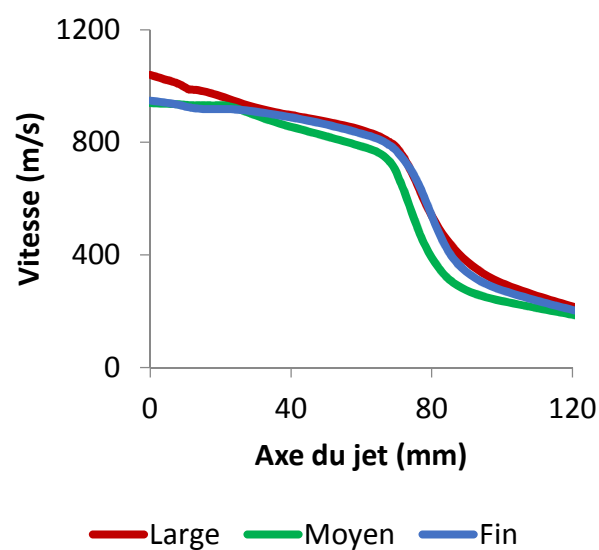


Figure 180 : Influence du raffinement du maillage sur la variation de la vitesse de l'écoulement suivant l'axe de la torche (Ecoulement confiné)

Annexe 6. Comparaison statistique des mesures expérimentales des diagnostics de jet de plasma et des résultats numériques

Les résultats numériques obtenus, à partir des modèles de turbulence utilisés, ont été comparés aux mesures expérimentales pour diverses conditions opératoires de la torche à plasma. Pour cela, pour chaque modèle de turbulence et pour chaque point expérimental extrait dans la littérature (Tableau 41, Tableau 40), les résultats numériques et les mesures expérimentales de diagnostics sont comparés à partir des deux droites suivantes :

$$Température_{numérique} = f(Température_{expérimental})$$

$$Vitesse_{numérique} = f(Vitesse_{expérimental})$$

A partir de la régression linéaire, les coefficients directeurs des deux droites sont estimés ainsi que les coefficients de régression linéaire (R^2). Ce dernier coefficient est un indicateur statistique qui permet de mesurer la qualité d'une régression linéaire, à partir d'un nuage de points. La « linéarité » d'une réponse de type « $y=f(x)$ » est d'autant plus pertinente que son coefficient de détermination est proche de 1. Par ailleurs, dans le cas où le modèle est parfaitement prédictif, le coefficient directeur des droites est égal à 1. Des exemples de nuages de points et régressions linéaires sont illustrés pour le modèle de turbulence « $k-\omega$ SST Low-Re » : Figure 181, Figure 182.

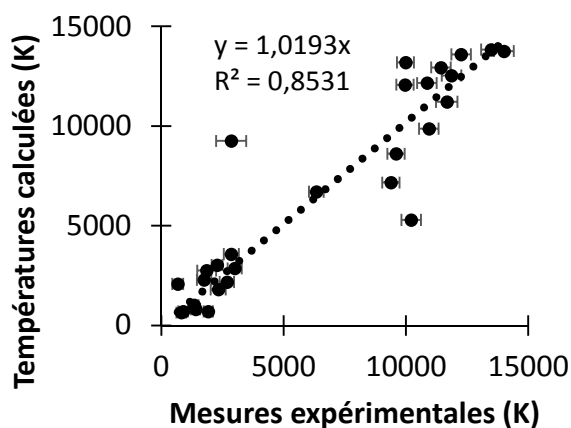


Figure 181 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour les températures d'écoulement (k-Omega SST Low-Re)

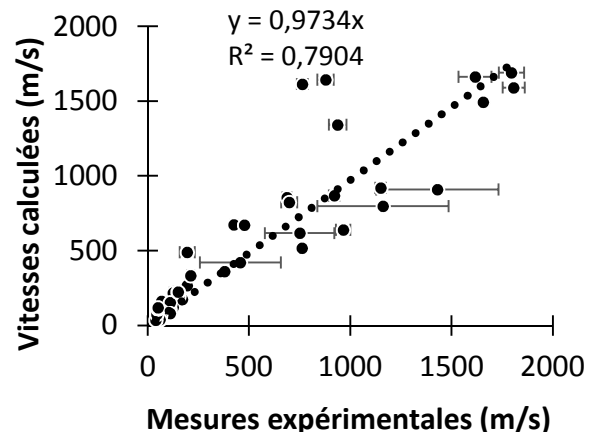


Figure 182 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour les vitesses d'écoulement (k-Omega SST Low-Re)

Le Tableau 39 résume l'ensemble des corrélations linéaires et coefficient direction de régression linéaire, pour chaque modèle de turbulence. Pour les vitesses de jet, le modèle « $k-\epsilon$ RNG » est le plus proche des données expérimentales. Toutefois, en plus d'être le plus proche des mesures de température, le modèle « $k-\omega$ SST Low-Re » semble être un bon

compromis pour simuler la turbulence dans le jet de plasma. La suite des calculs présentés dans cette étude seront tous réalisés avec le modèle de turbulence « *k- ω SST Low-Re* ».

	Température		Vitesse	
Modèle de turbulence	Coefficient de corrélation linéaire (R^2)	Coefficient de direction (y)	Coefficient de corrélation linéaire (R^2)	Coefficient de direction (y)
<i>K-Omega SST Low-Re</i>	0,85	1,01	0,79	0,97
<i>K-Epsilon Low-Re</i>	0,77	0,93	0,79	1
<i>K-Epsilon RNG</i>	0,65	0,64	0,87	0,88

Tableau 39 : Influence du modèle de turbulence sur la corrélation entre les mesures expérimentales et les valeurs de température et vitesses du gaz

Mesures expérimentales de température (K)											
Ar	H ₂	I (A)	Tuy. (mm)	Distance (mm)							
				1	20	30	35	50	80	80-10	100
45	15	400	7	11667	10857	10208	9383	-	2680	1398	-
45	15	600	7	13471	12250	9978	9961	6339	2857	893	2278
45	15	400	6	11857	-	-	-	-	1750	1333	-
45	15	400	10	11428	-	-	-	-	3000	1916	-
45	15	600	10	14000	-	-	9592	-	-	-	-
60	0	400	7	-	-	-	-	-	2330	815	-
60	0	600	7	-	-	-	-	-	-	-	667
45	15	530	7	-	-	-	-	-	2850	1850	-

Tableau 40 : Mesures expérimentales de températures de jet de plasma

Mesures expérimentales de vitesse (en m/s)											
Ar (L/min)	H ₂ (L/min)	I (A)	Tuy. (mm)	Distance (mm)							
				1	20	35	50	80-0	80-5	80-10	100
45	15	400	7	1350	921	-	-	171	109	17	50
45	15	600	7	1750	763	-	698	212	154	55	151
45	15	400	6	1656	-	-	-	125	111	64	-
45	15	400	10	653	426	-	-	125	-	60	-
45	15	600	10	762	478		457	-	-	-	-
60	0	400	7	-	-	-	-	68	68	39	
60	0	600	7	-	-	-	-	-	-	-	50
40	0	300	7	380	-	195	132	-	-	-	-
45	15	300	7	1616	878	938	1162	195	148	44	-
45	15	200	7	965	750	-	-	-	-	-	-
24	8	600	7	1150	-	-	-	-	-	-	-
60	20	600	7	1807	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 41 : Mesures expérimentales de vitesses de jet de plasma

Annexe 7. Comparaison numérique des technologies à cathode chaude et à cathode froide

La torche à plasma d'arc soufflé dite « à cathode chaude » est habituellement limitée à une puissance nominale de 150-200 kW ; alors que la torche dite « à cathode froide » atteint des puissances jusqu'à plusieurs dizaines de mégawatt. Inspirée du modèle HULS [170], la torche « à cathode froide » a permis le développement d'installations industriels de fortes puissances (> 1 MW) de procédés industriels comme la synthèse d'acétylène [170] ou d'oxydes d'azote [160], le réchauffage de gaz dans les hauts fourneaux [322], la production de pigments d'oxyde de titane [323] ou encore la vitrification de l'amiante [324] ou des cendres volantes.

Pour rappel, la principale différence entre les deux familles de torche réside dans la nature et forme de la cathode : pointe en tungstène pour les cathodes « chaudes » (émissions thermoionique) et tubulaire en cuivre refroidie pour les cathodes « froides » (émissions thermoionique et effet de champ). Contrairement aux torches « à cathode froide », la nature de la cathode (tungstène) n'autorise pas l'utilisation de gaz oxydants, pour les torches à cathode chaude. Les gammes de courant et de tension d'arc ainsi que les rendements thermiques (voir Tableau 5 au paragraphe I.5.1) sont relativement différents si bien que les profils de vitesse et de température du jet de plasma en sortie de tuyère sont également différents entre les deux technologies.

L'objectif de ce paragraphe est de comparer les écoulements plasmas produits par la technologie de torche utilisée à l'échelle du laboratoire (« cathode chaude » de conception interne au laboratoire SPCTS) et celle potentiellement utilisée à l'échelle industrielle (« cathode froide » de conception SILIMELT : « ALIZEA100 » [325]). Les deux familles de torche à plasma dont les puissances électriques sont inférieures à 50 kW sont comparées en se basant sur la modélisation numérique des jets de plasma. Une étude similaire a été menée expérimentalement par Brilhac [326] en se basant sur la comparaison de nombres adimensionnels, caractéristiques des jets de plasma.

Les conditions opératoires de torche qui ont été utilisées sont résumées sur le Tableau 42 ; elles sont basées sur des mesures expérimentales. Il est à noter que les diamètres de tuyère sélectionnés sont assez différents pour les deux technologies : 8 mm pour la cathode chaude et 15 mm pour la cathode froide.

Dans cette étude, nous nous limiterons à comparer les deux technologies pour un plasma à l'air libre avec l'argon comme gaz plasmagène, pour des conditions de puissance ou d'enthalpie équivalentes.

Cas	Courant	Tension	Argon	Rendement thermique	Enthalpie massique	Puissance électrique	Diamètre de tuyère
Unité	A	V	kg/s	%	MJ/kg	kW	mm
<i>Froide-1</i>	261	84,6	0,373	55	<u>2,4</u>	22,0	15
<i>Froide-2</i>	155	92,7	0,373	60	1,7	<u>14,3</u>	15
<i>Chaude-1</i>	300	28,6	0,096	45	<u>2,3</u>	8,5	8
<i>Chaude-2</i>	450	31,5	0,096	51	4,3	<u>14,2</u>	8

Tableau 42 : Cas modélisés pour l'étude numérique

a. Iso-enthalpie

○ Sur l'écoulement :

A enthalpie équivalente (2,3 MJ/kg), les simulations numériques montrent que le jet de plasma est sensiblement plus chaud (Figure 183) et plus rapide (Figure 184), pour les torches à cathode chaude alors que le jet généré par une cathode froide est plus laminaire (Figure 186) à cœur et se mélange plus tardivement avec l'air environnant. A l'émergence et dans l'axe de la torche, le plasma d'argon est à 10 000 K et 350 m/s en cathode chaude alors qu'il est à 8000 K et 200 m/s en cathode froide. Toutefois, pour le traitement du silicium, le volume « utile » pour le traitement du silicium du jet plasma généré par cathode froide est plus large (Figure 185).

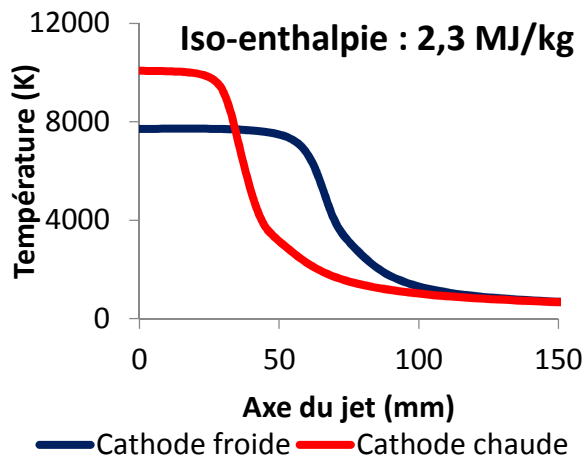


Figure 183 : Evolution de la température du gaz suivant l'axe du jet à iso-enthalpie pour les deux technologies de torche

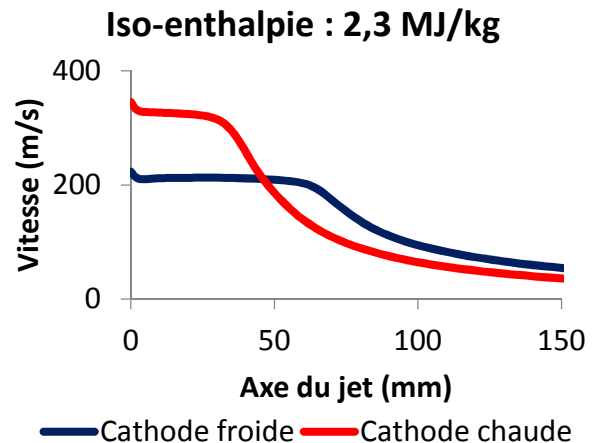


Figure 184 : Evolution de la vitesse du gaz suivant l'axe du jet à iso-enthalpie pour les deux technologies de torche

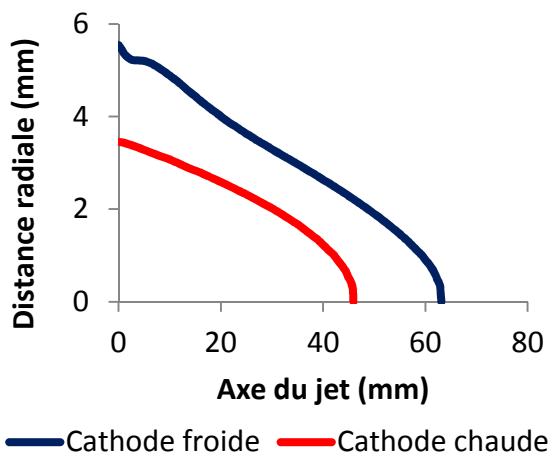


Figure 185 : Zone de réaction du silicium pour les deux technologies de torche, à iso-enthalpie

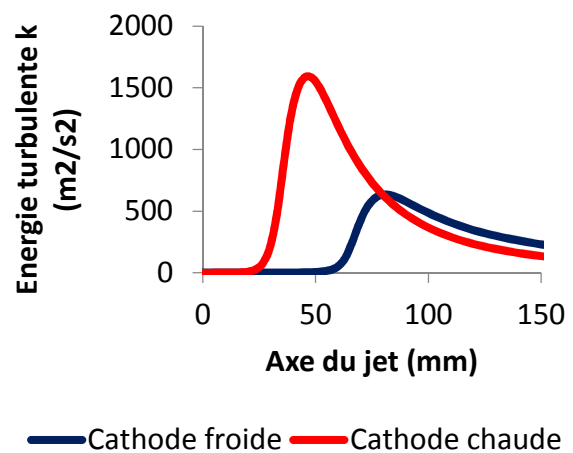


Figure 186 : Evolution de l'énergie cinétique turbulente k dans l'axe de torche à iso-enthalpie pour les deux types de torche

○ Sur le traitement des particules :

Malgré les différences de température et de vitesse de gaz, le traitement thermocinétique des particules est relativement proche, pour les deux cas. En effet, les particules de 5 μm sont rapidement fondues (Figure 187) et accélérées ($>150 \text{ m/s}$ – Figure 188) alors que les particules de 50 μm ne sont fondues que partiellement (Figure 187). Elles sont également moins accélérées (de l'ordre de 100 m/s) en comparaison aux plus petites particules.

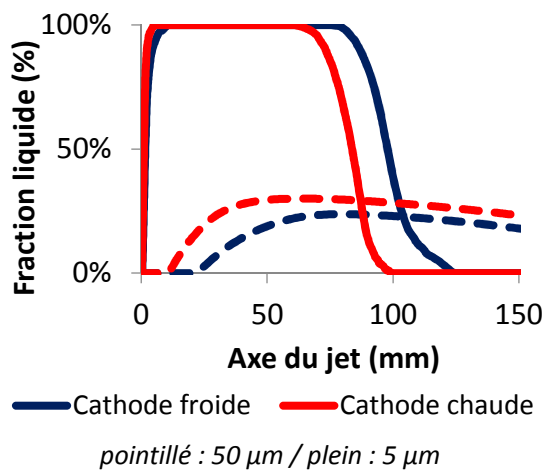


Figure 187 : Evolution de la fraction massique liquide de particules suivant l'axe du jet, à iso-enthalpie pour deux types de torche (air libre)

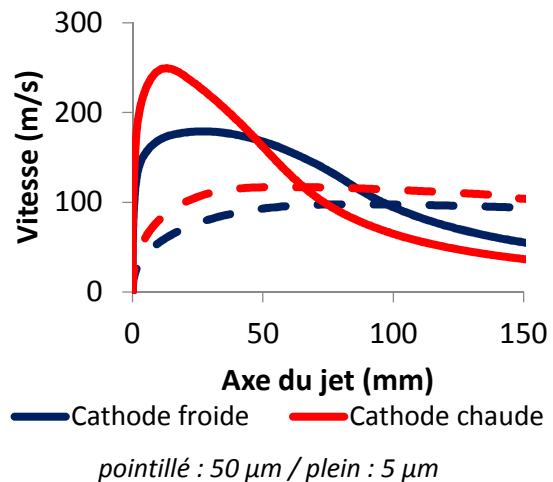


Figure 188 : Evolutions des vitesses de particules, suivant l'axe du jet, à iso-enthalpie pour deux types de torche (air libre)

b. Iso-puissance

○ Sur l'écoulement :

Pour une condition à puissance équivalente (14 kW), à l'émergence et dans l'axe de la torche, le jet généré par cathode froide est beaucoup plus froid et moins rapide : 5000 K et 150 m/s contre 11 000 K et 500 m/s en cathode chaude (Figure 189). Il est également plus tardivement ralenti (Figure 190), puisque la transition turbulente a lieu autour de 75 mm pour la cathode froide, en aval de la sortie de tuyère, contre 45 mm pour la cathode chaude.

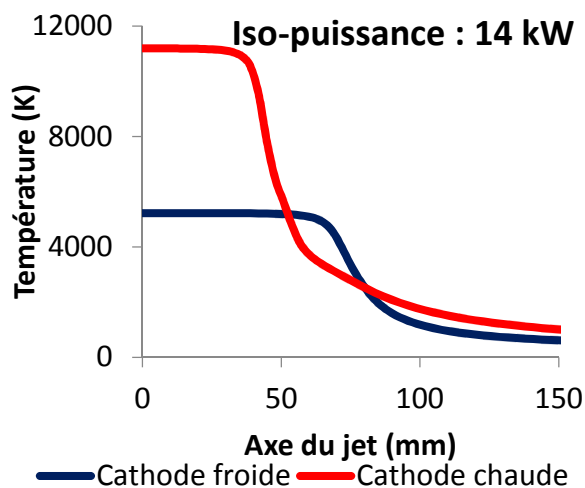


Figure 189 : Evolution de la température du gaz suivant l'axe du jet, à iso-puissance pour les deux technologies de torche

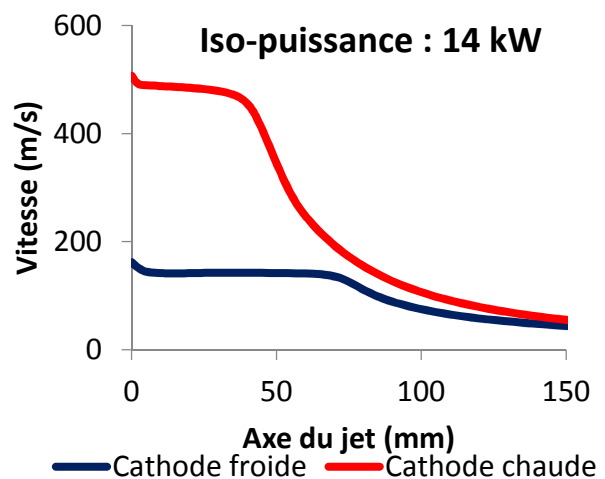


Figure 190 : Evolution de la vitesse du gaz suivant l'axe du jet, à iso-puissance pour les deux technologies de torche

○ Sur le traitement des particules

A puissance équivalente, le traitement thermocinétique est très différent pour les types de torche. Bien qu'une particule de 5 μm fonde totalement dans les deux cas, les particules de 50 μm ne fondent pas en cathode froide alors qu'en cathode chaude, elles sont fondues partiellement (Figure 191). Pour les deux tailles de particules, les vitesses de particules sont nettement plus importantes en cathode chaude (Figure 192). Par exemple, pour une particule de 50 μm , la vitesse de particule atteint 150 m/s avec un jet en cathode chaude alors qu'elle ne dépasse pas 80 m/s avec la cathode froide.

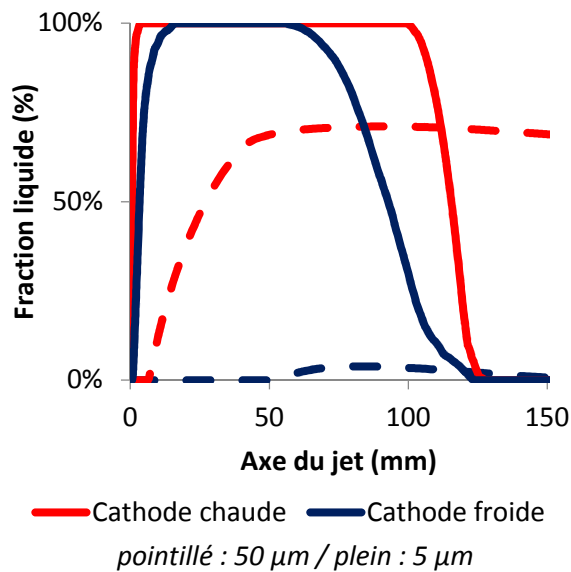


Figure 191 : Fraction massique liquide des particules à iso-puissance pour deux types de torche (air libre)

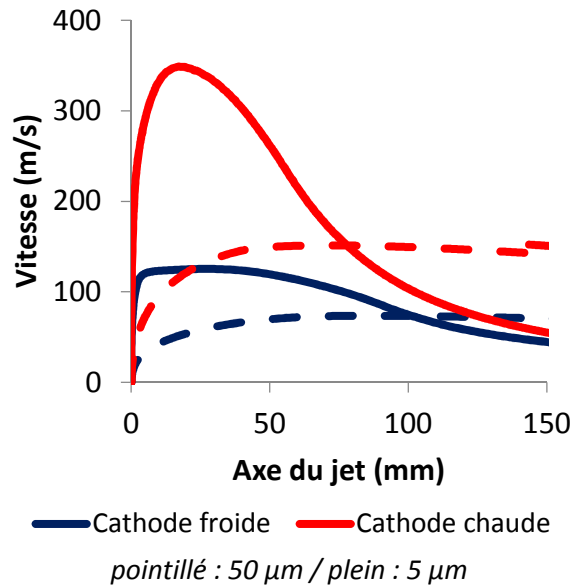


Figure 192 : Vitesses des particules à iso-puissance pour deux types de torche (air libre)

c. Bilan

Cette première approche numérique ont mis en évidence que les jets produits par la technologie dite à « cathode froide » sont globalement plus froids et plus lents que ceux produits par la technologie dite à « cathode chaude », à puissance ou enthalpie massique équivalentes. En revanche, pour un plasma d'argon et pour une enthalpie équivalente, il semble que le traitement thermocinétique des particules est assez proche, pour les deux technologies ; alors que pour une puissance équivalente, les particules de silicium sont mieux fondues et accélérées avec un jet généré par une cathode chaude.

Pour compléter cette approche et confirmer les premiers résultats, il est nécessaire de poursuivre la comparaison des deux technologies, notamment pour des mélanges argon-hydrogène.

Contribution à la purification de déchets de silicium solaire oxydé à l'aide d'un procédé assisté par plasma thermique

Résumé :

La découpe de wafers génère des quantités importantes de déchets de silicium de grade solaire qui ne sont pas revalorisés actuellement à cause de la contamination lors du procédé de découpe. Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude de la purification de déchets de silicium solaire à l'aide d'un procédé assisté par une torche à plasma d'arc non transféré. Cette étude a été menée selon une double approche numérique et expérimentale. Les calculs numériques ont été réalisés à l'aide d'un code de calcul de mécanique des fluides. Ils sont utilisés pour dimensionner la configuration expérimentale et pour comprendre l'influence des paramètres opératoires sur l'écoulement gazeux et le traitement des particules. L'étude expérimentale a consisté à injecter des déchets pulvérulents de silicium (sciures de silicium, poudre de concassage) dans un jet de plasma sous atmosphère contrôlée puis à les collecter dans un creuset chaud. La désoxydation et la décarburation de déchets de silicium, notamment de la sciure issue de la découpe des wafers, a été mise en évidence à l'aide du procédé développé. Toutefois, l'élimination des impuretés métalliques dans les sciures de silicium n'a pas été démontrée lors de cette étude. Les résultats expérimentaux et numériques ont mis en évidence que la désoxydation est améliorée avec un jet de plasma lent ainsi qu'avec une teneur en air résiduelle limitée dans la zone de traitement. La carboréduction de la silice ainsi que la volatilisation de la silice par oxydation du silicium semblent être les deux mécanismes de purification mis en jeu lors du procédé.

Mots clés : *sciure de silicium, plasma thermique, purification, désoxydation*

Contribution to solar-grade oxidized silicon waste purification using a thermal plasma based process

Abstract :

Wafer manufacturing produces large amounts of solar-grade silicon waste that is not currently recovered because of its contamination during the slicing process. This work deals with the purification of silicon waste using a non-transferred arc plasma process. It was carried out by using a double approach combining numerical simulations and experiments. The former were done using a computational fluid dynamics (CFD) code and made it to size the experimental configuration and understand the effect of process parameters on gas flow fields and powder treatment. The experimental study consisted in injecting powdered silicon waste (sawdust silicon, crushed powder) into the plasma jet under controlled atmosphere and collecting the treated material in a hot crucible. Decarburization and deoxidation of silicon waste, including sawdust resulting from wafer slicing, was achieved by the developed method. However, the removal of metal impurities in silicon sawdust was not demonstrated in this study. The experimental and numerical results showed that deoxidation was improved with a low-velocity plasma jet and limited air content in the area of treatment. Silica carbo-reduction and silica volatilization by silicon oxidation seemed to be the two mechanisms involved in the purification process.

Key words: *silicon kerf, thermal plasma, purification, deoxidation*